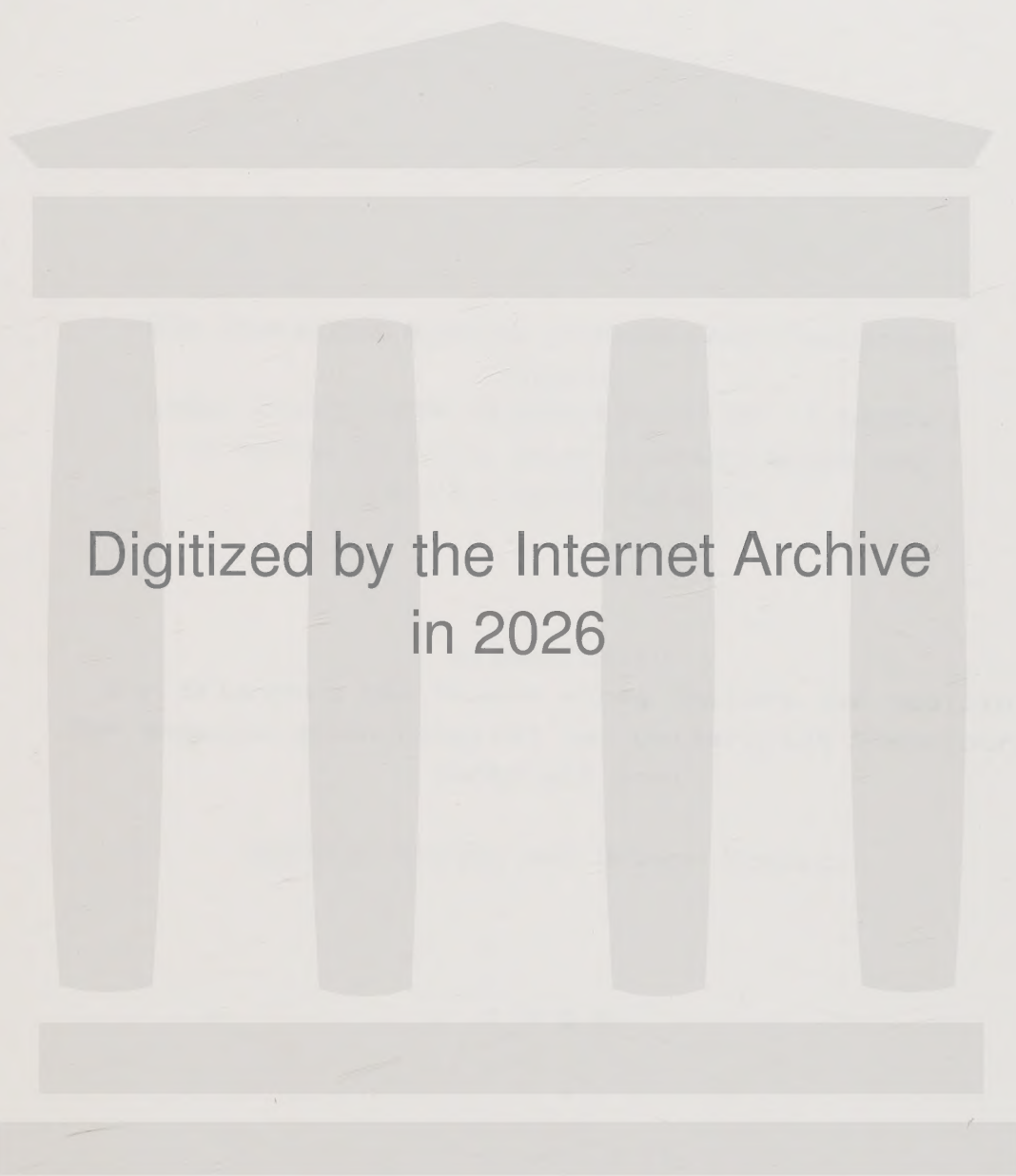


Unibind

Barths, Günther
und
Schmitz, Gregor
Disbui. Düsseldorf
1985





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548821_0005

Aus dem Institut für klinische Physiologie

Direktor: Prof. Dr. R. Kaufmann

Die Charakterisierung grubenechter Feinstäube
mittels

LASER MIKROSONDEN MASSENANALYSATOR (LAMMA)
in Korrelation zu ihren zytotoxischen und
histotoxischen Potenzen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Medizin
Der medizinischen Fakultät der Universität Düsseldorf
vorgelegt von:

Günther Barths und Gregor Schmitz

1 9 8 5

Als Inauguraldissertation gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen

Fakultät der Universität Düsseldorf

gez.:

Dekan : Prof. Dr. Hopf

Referent : Prof. Dr. Kaufmann

Korreferent : Prof. Dr. Schlipköter

Zusammenfassung

Trotz ausgedehnter epidemiologischer Untersuchungen konnte bislang bei der Suche nach dem für die Pneumokoniose des Bergmanns verantwortlichen Agens noch kein klares Bild gewonnen werden. Da epidemiologische Untersuchungen alleine keine weiteren Erkenntnisse erbringen, wandte man sich in den letzten Jahren zunehmend der Aufgabe zu, physikochemische Eigenschaften der Kohlegrubeneinstäube zu erforschen. Hierbei wurden alle zur Verfügung stehenden Verfahren, wie IR - Spektroskopie, röntgenographische Mineralanalyse oder Thermolumineszenz eingesetzt. Allen diesen Verfahren ist gemeinsam, daß sie nur globalanalytisch, oder sofern eine Einzelpartikelanalyse durchgeführt wird nur stichprobenartig arbeiten.

In der vorliegenden Arbeit wird erstmals mit Hilfe der Lasermikrosondenmassenanalyse (LAMMA) eine Einzelpartikelanalyse einer statistisch relevanten Zahl von Kohlegrubeneinstäuben durchgeführt.

Zunächst wurden aus 5500 Einzelpartikelanalysen von Feinstaubproben aus 11 europäischen Kohlegruben "chemische Histogramme" einer jeden Staubprobe gebildet. Hierbei wurden alle wesentlichen in Kohlefeinstäuben vorkommenden Hauptelemente (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe) sowie zahlreiche Spurenelemente (Li, Rb, Ba, Sr und andere) erfasst. Um die Reproduzierbarkeit des Lamma - Verfahrens zu überprüfen, wurden die gewonnenen Daten mit bekannten Ergebnissen anderer Untersuchungsverfahren verglichen. Um möglicherweise neue für die Toxizität verantwortliche Parameter zu finden bzw. bekannte Parameter zu überprüfen, wurden die bei der Untersuchung gewonnenen Daten mit Ergebnissen der Zyto- bzw. Histotoxizität der untersuchten Feinstaubproben verglichen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die analysierten Staubpartikel zu Clustern zusammengefasst. Die Cluster wurden auf Grund bestimmter, häufig vorkommender Elementkombinationen in den Staubpartikeln gebildet. Die Korrelation dieser Ergebnisse mit den Daten der Zyto - bzw. Histotoxizität sollte möglicherweise bislang unbekannte komplexe pathogenetische Determinanten der Grubeneinstäube aufzeigen.

Abstract

The pathophysiological mechanisms underlying the induction of coal mine workers disease (pneumoconiosis) are still a matter of debate. Although the predominant role of quartz is widely accepted there are still conflicting epidemiological and experimental evidence indicating the existence of either additional and / or modulating factors determining the degree of pneumotoxicity. The physico - chemical analysis of coal mine dust

samples has been so far entirely based on gross chemical and mineralogical techniques. However, since coal mine dust samples represent a rather heterogeneous mixture (external as well as internal) of particles a "single particle approach" appears mandatory for a full characterization of such samples. LAMMA has been used to determine "chemical histograms" of 11 coal mine dust samples (collected from 5 German and 6 French mining places) by analyzing 500 individual particles in each sample. At the same time toxicity of the samples were tested by either the inhibition of oxygen consumption in macrophages (acute cytotoxicity) or by the amount of fibrotic induction (quartz typic reaction = QTR) in lymphatic tissue (chronic histotoxicity). When the incidence for the chemical elements was correlated with the toxicity data it was found that a common non-quartz related factor for either the acute or chronic toxicity does not exist. However, in the German samples acute cytotoxicity correlated strongly with the incidence of Mn ($r = 0.91$) whereas in the French samples a strong correlation of the Pb incidence with the cytotoxicity was observed ($r = 0.98$).

By means of a so-called cluster analysis a search was executed for such combinations of elements which possibly determine toxicity in combination with or apart from the presence of quartz. Here it was found that cyto- as well as histotoxicity basically depends on the incidence of "sole" quartz particles. If, however, quartz is present in form of "mixed mineral" the quartz effect appears to be mitigated or even completely suppressed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Allgemeine Vorbemerkungen	1
1.2	Zum umwelthygienischen Problem der Steinkohle	3
1.3	Bisherige Erkenntnisse zur Lungentoxikologie der Steinkohle	4
1.3.1	Epidemiologische Untersuchungen	4
1.3.2	In-vitro- und in-vivo-Untersuchungen im Tierversuch	5
2	Aufgabenstellung	7
3	Methodik	8
3.1	Herkunft der Proben	8
3.2	Physikalische und mineralogische Referenzdaten	8
3.2.1	Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile der Feinstaubproben	9
3.2.2	Röntgengraphische Mineralanalyse	10
3.2.3	Infrarotspektroskopische Mineralanalyse	11
3.2.4	Vergleich zwischen röntgenographischer- und infrarotspektroskopischer Mineralanalyse	11
3.2.5	Mineralzusammensetzung der Feinstäube	12
3.3	Toxikologische Referenzdaten	12
3.3.1	Untersuchungen an Zellkulturen	13
3.3.2	Lymphknotentest	14
3.4	Das LAMMA - Verfahren	15
3.4.1	Physikalische Grundlagen	15
3.4.2	Derzeitiger technischer Stand des Verfahrens	19
3.4.3	Präparations- und Analysetechnik	19
3.5	Massenspektrometrische Analyse und Interpretation von LAMMA - Spektren einzelner Feinstaubpartikel	21
3.6	Probenumfang und Datenerfassung	25
4	Ergebnisse	28
4.1	Vorbemerkungen	28
4.2	Elementverteilungshistogramme	29
4.3	Korrelation der mittels LAMMA - Analyse gewonnenen Elementverteilungshistogramme mit Referenzdaten	37
4.3.1	Korrelation mit mineralogischen Daten	37



4.3.2	Korrelation mit toxiologischen Ergebnissen	78
4.4	Clusteranalyse	83
4.4.1	Vorbemerkungen	83
4.4.2	Ergebnisse der Clusteranalyse	85
4.4.3	Korrelation der Clusteranalyse mit toxikologischen Daten	87
5	Diskussion der Ergebnisse	88
Anhang:	Literaturquellenverzeichnis	94

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Vorbemerkungen

In weit größerem Maß als bisherlicherweise angenommen, erfolgt die Aufnahme von Schadstoffen aus der Umwelt in den menschlichen Organismus durch die Atemluft. Diese enthält teils flüssige teils feste Schadstoffe unterschiedlicher Korngröße und Herkunft (Aerosole). Bei der Aufnahme eines derartigen Aerosols durch die Atemluft hängt die sogenannte Depositionswahrscheinlichkeit im wesentlichen von der Korngröße ab. Man unterscheidet dabei gewöhnlich 3 Bereiche des menschlichen Atemtrakts, nämlich Nasen - Rachen - Raum, Bronchien und Alveolarraum. Aerosolteilchen mit einem Durchmesser größer als $10\ \mu\text{m}$ werden zu über 95 % im Nasen - Rachen - Raum zurückgehalten und deponiert. Mit abnehmender Korngröße erreichen die Schadstoffe in zunehmendem Maße den Alveolarraum. Die größte Depositionswahrscheinlichkeit für diesen Bereich liegt bei Teilchengrößen zwischen $1 - 4\ \mu\text{m}$ Durchmesser. Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als $1\ \mu\text{m}$ werden in zunehmendem Maße durch die Atemluft wieder ausgeschieden. Die Depositionswahrscheinlichkeit nimmt jedoch bei Korngrößen unter $0.1\ \mu\text{m}$ wieder zu, bedingt im wesentlichen durch die Braunschen Molekularbewegung. Die Aerosole bodennaher Luftschichten enthalten Teilchen geologischen und technischen Ursprungs, wobei Teilchenzahl und Art der Partikel in hohem Maß vom Ort der Probangewinnung abhängen. Es kann heute als gesichert gelten, daß in diesen Aerosolen eine große Anzahl teils bekannter teils noch unbekannter Schadstoffe enthalten ist, die über die Atemwege in den menschlichen Organismus gelangen und dort akut oder chronisch toxische Wirkungen entfalten. Allerdings ist in vielen Fällen trotz Kenntnis der spezifischen Schadstoffe bzw. der toxischen Partikel der pathogenetische Mechanismus noch weitgehend unbekannt. Ein typisches Beispiel hierfür sind die durch Asbeststaube bedingten chronischen Lungenveränderungen. Die umwelthygienische Bedeutung aerosolbedingter Schadstoffbelastung ist im wesentlichen dadurch bestimmt, daß schadstoffhaltige Aerosole sich sehr schnell in der Atmosphäre verteilen und daher - insbesondere in dicht besiedelten Gebieten - zu einer ausgedehnten Exposition der Bewohner führen können. Unabhängig davon ist es bisher nicht gelungen, im Bereich bestimmter Schlüsselindustrien (z.B. im Steinkohlenbergbau) ortsspezifische Staubbelastungen mit vertretbarem Aufwand so weit zu drosseln, daß kein Risiko mehr für die dort Beschäftigten besteht. Dies gilt auch für andere Bereiche arbeitsplatzspezifischer Staubemission. Bodennahe oder arbeitsplatzspezifische Aerosole sind typischerweise hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Parameter heterogen, d.h., sie stellen eine Mischung von Partikeln teilweise sehr unterschiedlicher

physikalischer Beschaffenheit und chemischer Zusammensetzung dar. Mit den bisher verfügbaren technischen Mitteln ist es jedoch nicht immer möglich, das toxische Agens innerhalb solcher Mischstäube eindeutig zu charakterisieren. Dies gilt z.B. für den im folgenden untersuchten Bereich grubenechter Feinstäube aus dem Kohlendergbau. Bisher vorliegende Untersuchungen weisen zwar darauf hin, daß der Quarzgehalt dieser Stäube (üblicherweise einige Prozent) eine entscheidende lungentoxische Rolle zukommt, doch bestehen gute Gründe für die Annahme, daß in Grubenfeinstäuben noch weitere Agentien vorhanden sind, die eine lungentoxische Wirkung besitzen oder die quarzbedingte Toxizität zumindest modulieren.

Versuche, durch chemische Globalanalysen grubenechter Mischstäube in Korrelation mit Toxizitätsprüfungen in vivo und in vitro derartige Agentien zu bestimmen oder wenigstens weiter einzukreisen, haben bisher zu keinem entscheidenden Erfolg geführt. Ein wesentlicher Grund für diesen Mißerfolg liegt in der Natur der Mischstäube selbst. Es ist ganz offensichtlich, daß zu ihrer Charakterisierung eine chemische oder mineralogische Globalanalyse nicht ausreicht. Die Feststellung, daß ein bestimmtes Element oder Mineral in einem solchen Staub mit einem bestimmten gewichtsprozentigem Anteil vorkommt, sagt noch nichts über seine Verteilung innerhalb einer größeren Partikelpopulation. Der Nachweis von z.B. einigen ppmw Beryllium in einer Grubenstaubprobe kann bedeuten, daß dieses Element als Spurenbeimengung einigermaßen gleichmäßig über alle Partikel verteilt ist, es kann aber auch ein Indiz dafür sein, daß nur einige wenige berylliumreiche Partikel der Staubprobe zugemischt sind. Es ist ganz offensichtlich, daß die toxiologische Relevanz beider Fälle höchst unterschiedlich zu bewerten ist. Daraus ergibt sich die Konsequenz, daß eine chemische oder mineralogische Globalanalyse von Mischstäuben nicht ausreichend ist. Vielmehr ist darüberhinaus eine Einzelpartikelanalyse über eine repräsentative, d.h. ausreichend große Zahl von Partikeln zu fordern und daraus zur weiteren Charakterisierung des Staubes ein chemisches bzw. mineralogisches Histogramm zu bilden. Nur so wäre es beispielsweise möglich, das Vorkommen einer geringen Zahl von "heißen" Einzelpartikeln in einem größeren Partikelkollektiv nachzuweisen.

Bis zur Mitte der 60er Jahre gab es keine Möglichkeit, Einzelpartikel aus einer Staubprobe bei den hier relevanten Korngrößen chemisch ausreichend zu charakterisieren. Mit der Einführung von hochauflösenden Analyseverfahren (Elektronenstrahl - angeregte Röntgenanalyse, Ionensonde) war die Möglichkeit einer Einzelpartikelanalyse zwar grundsätzlich verfügbar. Nachweispfindlichkeit und vor allem Meßzeiten dieser Geräte ließen es jedoch nicht zu, eine genügend große Zahl von Partikeln mit vertretbarem Aufwand zu untersuchen. Diese Möglichkeit wurde erst durch die Einführung des sogenannten LAMMA - Verfahrens (Laser Mikrosonden

Massenanalysen geschehen. Das LEMMA - Verfahren gestattet nicht nur die Analyse der elementaren, teilweise auch molekularen Zusammensetzung von Einzelpartikeln in der hier relevanten Größenbereich unter Einbettung von Spurenelementen, sondern es können darüberhinaus mit vertretbarem Aufwand größere Partikelpopulationen (z.B. 500 - 1000 Einzelpartikel) aus einer Staubprobe analysiert werden. Damit kann zum ersten Mal die oben angegebene Forderung nach einer analytischen Histogrammbildung einer Mischstaubprobe erfüllt werden.

1.2 Zum umwelthygienischen Problem der Steinkohle

Seit dem 18. Jahrhundert wurde Steinkohle in zunächst zunehmendem Maße als primärer Energieträger genutzt. Ein dramatischer Anstieg des Energiebedarfs mit Beginn der Industrialisierung führte zu einer weltweiten Vervielfachung der Steinkohleförderung. Erst in der Mitte dieses Jahrhunderts kam es zu einer Drosselung bzw. Umkehr dieser Entwicklung, nachdem das wirtschaftlichere und technisch leichter handhabbare Erdöl die Funktion des Hauptenergieträgers übernommen hatte.

Bereits seit den Beginn der 70er Jahre bringt das Bewußtsein der Erschöpfbarkeit unserer Erddivorräte und die Mißbrauchsmöglichkeit dieses Energieträgers als politische Waffe ins Bewußtsein der Öffentlichkeit. Bei der Diskussion alternativer Energiequellen für die Zukunft stehen heute folgende Konzepte im Mittelpunkt der Betrachtungen:

- Kernenergie
- Steinkohle
- Wasserstoff
- "sanfte Technologien" (Solar-, Wind-, Wasser-, geothermische Energie).

Möglichkeiten und Gefahren dieser Energiequellen werden heute immer mehr unter umwelthygienischen Gesichtspunkten betrachtet. Besonders stark betroffen von einer zum Teil effektiv überladenen umweltbezogenen Ablehnung ist z.Zt. die Kernenergie. Übersenen wird dabei zumeist, daß die mit einer Rohlegewinnung und -anlieferungsverbindung verbundene umwelthygienische Belastung (zumindest bei den dafür zur Zeit benutzten Technologien) weit größer ist als bisher bekannt oder angenommen (z.B. Waldsterben!). Die hierdurch induzierten Schäden betreffen die Biosphäre im ganzen, wobei die Auswirkungen auf den Menschen sekundär und in Art und Umfang noch schwer einschätzbar sind.

Echtern eingegrenzt läßt sich dagegen das mit der Rohlegewinnung verbundene

berufserkrankungsfähige Risiko der Bergarbeiter. Zwar ist die Häufigkeit der Staublungenerkrankungen (Pneumokoniosen) bei Bergarbeitern nach Einführung von Luftfilteranlagen deutlich zurückgegangen, doch erkranken auch heute noch (je nach Zeche) jährlich zwischen 3 - 15 % Bergarbeiter an einer invalidisierenden Staublunge. Dies stellt ein gesundheitspolitisches und wirtschaftliches Problem ersten Ranges dar.

1.3 Bisherige Erkenntnisse zur Lungentoxikologie der Steinkohle

1.3.1 Epidemiologische Untersuchungen

Die Häufigkeit der Pneumokonioseerkrankung bei Bergleuten ist unterschiedlich. Die Unterschiede betreffen die einzelnen Schachtenanlagen. Es bestehen aber auch unterschiedliche Häufigkeiten zwischen einzelnen Bergbaubetrieben. Allgemein anerkannt ist der Zusammenhang zwischen dem Pneumokonioserisiko und dem Inkohlungsgrad bzw. dem stratigraphischen Horizont der geförderten Kohle.

Nach Angaben von KOHLBEREDT (1959) erkranken Bergleute überdurchschnittlich häufig an Pneumokoniosen, wenn sie längere Zeit mit der Förderung hochinkohlter Kohle, z.B. aus den sogenannten Sprockhöveler und Wittener Schichten beschäftigt waren.

Schichtenhorizont des Kohlenabbaus Überwiegend (sonstig)	Anzahl der Zechen	Durchschnittl. Anzahl der Beschäftigten untertage	Erstmalig ent- schädigte reine Silikosen pro Jahr in %	Anzahl der Arbeiter untertage	Anteil mit einfacher Pneumo- koniose %
Dorstener, Horster, (Essener) Schichten	6	17 548	3,2	13 357	4,5
Essener, Horster, Dorstener, (Bochumer) Schichten	15	37 431	8,5	25 649	17,0
Bochumer, (Horster, Dorstener, Essener, Sprockhöveler, Wittener) Schichten	80	200 406	10,6	127 983	18,3
Wittener, Sprockhöveler, (Bochumer) Schichten	26	39 693	14,6	21 380	20,7
Ruhrrevier	127	295 078	10,5	188 369	17,4

• Zunahme des geologischen Alters und der Inkohlung

Tab. 1: Erstmalig ent-schädigte reine Silikosefälle zwischen 1954 und 1957 (KOHLBEREDT, 1959) und die Verbreitung der einfachen Pneumo- koniose bei den Arbeitern Untertage in versch. stratigraphischen Horizonten des Ruhrreviers im Jahr 1964

1. Lungenen Schichten hin nicht das Pneumokonioserisiko ab, siehe Tab. 1.1. Dieses mit dem Alter der Flöze korrelierende Pneumokonioserisiko ist jedoch wohl im wesentlichen durch die unterschiedliche Feinstaubkonzentration beim Kohleabbau der verschiedenen Flözhorizonte bedingt. Staubbmessungen in Abbaubetrieben des Ruhrreviers vor und nach Einführung intensiver Staubbekämpfungsmaßnahmen begründen diese Feststellung (BREUER, 1959; REISNER, 1971).

Um den Einfluß der spezifischen Schädlichkeit von Kohlegrubenstäuben erkennen zu können, muß man daher von standardisierten oder zumindest vergleichbaren Staubbkonzentrationen bzw. Staubbexpositionen ausgehen. REISNER (1975) hat unter diesen Kriterien eine ausgedehnte epidemiologische Untersuchung an etwa 13000 Bergleuten verschiedener Zechen des Ruhrgebiets durchgeführt und dabei folgende Ergebnisse zur spezifischen Schädlichkeit von Kohlegrubenstäuben erhalten.

1. Es gibt eindeutige "Zechenfaktoren", d.h. trotz vergleichbarer Staubbexposition und Verweildauer des Staubes in der Lunge ist das Pneumokonioserisiko von Zeche zu Zeche unterschiedlich. Dies gilt auch unter Berücksichtigung des Flözalters bzw. des im Feinstaub enthaltenen Ascheanteils.

2. Mit zunehmendem Berger- bzw. Ascheanteil im Feinstaub nimmt das Pneumokonioserisiko ab. Es zwischen dem Ascheanteil und dem Quarzgehalt der Feinstäube eine sehr enge Beziehung besteht, gilt diese Feststellung auch für den Quarzanteil im Feinstaub. Diese Ergebnisse stehen zunächst im Gegensatz zur gesicherten Erkenntnis einer lungentoxischen bzw. fibrosierenden Wirkung des Quarzes.

Epidemiologische Untersuchungen aus dem Saarrevier (LAUFHUTTE et al., 1971) sowie britischer und französischer Kohlereviere (AMOUDRU, 1979; HUPLEY et al., 1982) erbrachten im wesentlichen Bestätigung dieser beiden Grunderkenntnisse.

1.3.2 Zytotoxische und histotoxische Untersuchungen im Tierversuch

Die zytotoxische und fibrogene Wirkung des Quarzes ist durch eine große Anzahl von Arbeiten belegt. Gleichzeitig bestätigen diese Arbeiten aber auch, daß die Quarztoxizität im starkem Maße von der Herkunft, der Korngröße, der Vorbehandlung und der Beimischung von Verunreinigungen oder Begleitstoffen bestimmt wird. Die Beschreibung der einzelnen hierzu

Vorliegenden Ergebnisse würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Ganz generell läßt sich festhalten, daß bei natürlichen Gesteinstäuben, also etwa bei Kohlegrubenfeinstäuben, zytotoxische oder histotoxische Reaktionen Varieswegs allein durch den Quarzgehalt bestimmt sind. Dies gilt sogar auch für Staube mit extrem hohem Quarzgehalt (TIMAR et al., 1966).

Als Grund für diese gesicherte Erkenntnis werden zwei Hypothesen diskutiert:

- Das Vorhandensein Quarz- unabhängiger zusätzlicher toxischer Agentien im Bereich der mineralischen und / oder organischen Feinstaubanteile (LE BOUFFANT, 1977), die additiv oder hyperadditiv die Gesamtoxizität des Staubes bestimmen.

- Modulatorfaktoren ohne toxische Eigenwirkung, die in den pathogenetischen Wechselwirkungsprozeß zwischen Quarz und biologischer Materie eingreifen (TIMAR et al., 1962; LE BOUFFANT et al., 1977; KRIEGSEIS et al., 1979).

Der bereits aus den epidemiologischen Untersuchungen bekannte Zusammenhang zwischen Inkohlungsgrad und Toxizität ließ sich bei der Prüfung zytotoxischer Wirkung grubenechter Feinstäube bestätigen (LAUFHÜTTE et al., 1971; REISNER u. ROBOCK, 1975 u. 1977). Andererseits nimmt bei Feinstäuben aus vergleichbar inkohlten Flözen die Zytotoxizität mit steigenden Mineralanteil zu (siehe auch GORMLEY et al., 1979).

Aufgrund dieser Erkenntnis hat erstmals BRUCH et al. (1977) eine zwei - Phasen - Hypothese zum pathogenetischen Mechanismus von Grubenfeinstäuben aufgestellt. Unterschieden wird dabei eine erste Phase, nämlich die Penetration von Staubpartikeln in die septalen bzw. lymphatischen Bezirk der Lunge. Art und Zahl der penetrierten Staubpartikel bestimmen dann in der zweiten Phase das Ausmaß der histotoxischen Effekte. Bruch vermutet, daß der Penetrationsvorgang (soweit er sich auf Quarz bezieht) ganz wesentlich durch Begleitstoffe in den Stäuben mitbestimmt wird, mißt jedoch bei der Auslösung der fibrotischen Reaktionen in der zweiten Phase dem Quarzanteil nach wie vor die entscheidende Rolle zu. Die Gesamtoxizität eines Staubes wird hiernach durch die Gesamtheit der in beiden Phasen wirksam werdenden Faktoren bestimmt.

2 Aufgabenstellung

Das unterschiedlich häufige Auftreten der Pneumokoniose auf einzelnen Zechen und in verschiedenen Bergbaurevieren führte 1977 zu einem Programm zur Untersuchung der spezifischen Schädlichkeit von Feinstäuben im Steinkohlenbergbau (REISNER, 1979). Von dieser Untersuchung wurde unter anderem die Antwort auf die Frage erwartet, welche Determinanten (neben dem Quarzgehalt) grubenechter Feinstäube die Lungenschädlichkeit des Feinstaubes zu kennzeichnen vermögen.

Gefördert durch das Land Nordrhein - Westfalen wurden zunächst Untersuchungen auf mehreren Zechen des Ruhrreviers durchgeführt. Später erfolgte mit Unterstützung der Europäischen Gemeinschaft eine Ausweitung der Untersuchungen auf verschiedene europäische Kohlereviere.

Die bei der vorliegenden Untersuchung verwandten Feinstaubproben wurden im Rahmen dieses europäischen Forschungsvorhabens gewonnen und vom Institut für Hygiene und Arbeitsmedizin des Universitätsklinikums Essen (Prof. Dr. med. Bruch) zur Verfügung gestellt.

Die vorliegende Untersuchung untergliedert sich in zwei Teile.

Im ersten Teil werden unter Verwendung des sogenannten Laser Mikrosonden Massen Analysator (LAMMA) Einzelpartikelanalysen aus insgesamt 11 Feinstaubproben deutscher bzw. französischer Kohlereviere durchgeführt. Die Zahl der jeweils untersuchten Einzelpartikel in jeder Probe ist ausreichend groß um jede Probe in Form eines "chemischen Histogramms" zu charakterisieren bez. verschiedene Proben miteinander vergleichen zu können. Erfasst wurden alle in Kohlefeinstäuben vorkommenden Hauptelemente (Na, Mg, Al, Si, S, Ca, Fe) sowie Spurenelemente (Li, Ba, Sr und andere).

Im zweiten Teil werden die bei der chemischen Histogrammbildung gewonnenen Daten mit den vorkannten Ergebnissen der Zyto- bzw. Histotoxizität der untersuchten Stäube korreliert um möglicherweise bisher unbekannte komplexe pathogenetische Determinanten der Grubenfeinstäube aufzufinden.

3 Methodik

3.1 Herkunft der Proben

Detaillierte Angaben zur Herkunft des Probenmaterials bez. zur Art der Probengewinnung finden sich im wissenschaftlichen Abschlußbericht des europäischen Forschungsvorhabens Nr. 7253-32/01/093.

Die Proben wurden mit BAT II - Geräten gesammelt. Hierbei wurde ein Ansaugvolumen von 80 m³/h gewählt. Im Gegensatz zu früheren Probennahmen, bei denen 150 - 200 m³/h angesaugt wurden (LAUFHUTTE et al., 1971; REISNER u. Robock, 1975, 1977), resultierte hieraus eine Verschiebung der Abschneidekennlinien in den gröberen Bereich, das heißt eine Annäherung an das Maximum der Depositionswahrscheinlichkeit (2 - 3 µm Partikeldurchmesser) des Staubes im Alveolarbereich der menschlichen Lunge. Bei der Auswahl der Abbaubetriebe wurde darauf geachtet, daß ein repräsentativer Querschnitt an Flözen aus allen stratigraphischen Horizonten, die für den Kohleabbau Bedeutung haben, erfasst wurden.

Die Probennahme erfolgte am abwetterseitigen Ende eines Abbaubetriebes in der Strecke. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, ein möglichst breites Spektrum des Mineralanteils im Feinstaub zu erhalten.

Die Probennahme erstreckte sich jeweils über mehrere Arbeitsschichten.

Die Feinstäube wurden trocken vom Filter gelöst und zunächst unter Stickstoff bei einer Temperatur von - 18° C gelagert, um Oxidationsvorgänge an der Kohle weitgehend zu vermeiden. Während der Durchführung der Messungen wurde jedoch auf die aufwendige Lagerung unter Stickstoff verzichtet.

3.2 Physikalische und mineralogische Referenzdaten

3.2.1 Bestimmung der wasserlöslichen Bestandteile der Feinstaubproben

Die in den Feinstäuben befindlichen wasserlöslichen Anteile - hauptsächlich Salze - wurden bei allen untersuchten Staubproben bestimmt.

Hierzu wurden die Filtrate der gewaschenen Feinstaubproben auf ihren Gehalt an Ca, K, Na, Cl und S bez 90% untersucht. Als Untersuchungsverfahren kam die Flammenfotometrie (für Na) und die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zum Einsatz. Die Nachweisgrenzen der RFA, die Kalibrierung und die Reproduzierbarkeit des Verfahrens wurden von REISNER et al. (1981) beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt. Hinsichtlich der Fehlergrenzen und Relevanz dieser Analyseergebnisse wird auf den oben angegebenen Abschlußbericht verwiesen.

Staub	Wasserlöslicher Anteil	I o n e n k o n z e n t r a t i o n				
		Na	K	Ca	Cl	SO ₄
C 421	2.4	0.5	0.3	0.5	1.0	0.5
O 220	1.0	0.3	0.2	0.1	0.4	0.2
U 120	1.9	0.4	0.2	0.3	0.7	0.2
H 120	1.5	0.4	0.1	0.1	0.4	0.2
G 121	2.0	0.3	0.1	0.1	0.4	0.3
GR 11	4.3	0.9	0.1	1.0	0.8	0.6
GR 22	2.8	0.2	0.2	1.1	0.2	1.2
GR 33	2.3	0.4	0.1	0.2	0.4	0.1
GR 44	1,3	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
GR 55	1.8	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3
GR 66	3.5	0.3	0.1	1.1	0.1	0.6

Tab. 2 Ergebnisse der Analyse des wasserlöslichen Anteils der untersuchten Feinstaubproben (mg / 100 mg Feinstaub) zit. aus " Europäisches Forschungsvorhaben Nr.: 7253-32/01/093 "

3.2.2 Röntgenographische Mineralanalyse

Die quantitative röntgenographische Mineralanalyse ergab die in Tab. 3 dargestellten Ergebnisse.

		C 421	O 220	U 120	H 120	G 121	CR 11	CR 22	GR 33	GR 44	GR 55	GR 66
Mineralanteil des gewaschenen Feinstaubes in Gew.-%	P K E Mineral-substanz	24.3	58.4	52.5	7.0	10.7	45.5	84.5	31.0	37.0	29.5	36.5
	Quarz	2.6	7.6	8.6	0.1	0.9	4.0	10.0	5.0	4.0	5.0	5.0
	Illit - Muskowit	15	30	25	5	5	10	20	10	10	10	5
	Kaolinit	2	5	4	2	1	5	10	10	5	5	1
	Chlorit	0.2	0.8	0.2		0.1	0.3	2.0	1.0	0.3	2.0	0.3
	Feldspat	0.4	1.0	1.2	0.4	0.5					0.3	
	Bassanit	0.2	0.2	0.2		0.1						
	Anhydrit	1.0	2.8	0.4	0.1							
	Calcit	0.2	0.1	0.1			7.0	0.3				11.0
	Dolomit	0.2	1.2	3.6			0.3	0.3	0.3	0.3	3.0	
	Siderit	0.4	0.8	1.4	0.2	0.2	1.0	1.0	0.3	1.0	0.3	
	Pyrit, Markasit	2.0	2.4	1.8	0.4	0.3	0.3	0.3			0.5	3.0
	Illit - Kristallinität	5	2	1	9	4	4	1	6	4	2	8

Tab. 3 Ergebnisse der röntgenographischen Mineralanalyse der untersuchten Feinstaubproben (mg / 100 mg Feinstaub) zit. aus " Europäisches Forschungsvorhaben Nr.: 7253-32/01/093 "

Gitterstörungen im Kristallgitter eines Minerals wirken sich auf alle Verfahren der Mineralanalyse aus (SCHLIEPHAKE, 1967). Da es bisher noch nicht gelungen ist, genügend reine Referenzminerale aus den verschiedenen Abbauhorizonten zu gewinnen, kann keine Aussage über die Richtigkeit der gewonnenen Werte gemacht werden. Mit der höchsten Genauigkeit ist beim Quarz, mit der geringsten beim Illit zu rechnen.

3.2.3 Infrarotspektroskopische Mineralanalyse

Die Ergebnisse der quantitativen IR - Mineralanalyse zeigt Tab. 4. Mit dieser Quarz- und Mineralanalyse liegen jahrelange Erfahrungen vor (GADE und LUFT, 1963; GADE und REISNER, 1969). Die IR - Analyse ist eine stark korngößenabhängige Methode, die im Bereich unter 5 μm zuverlässige Ergebnisse liefert, wobei Korngrößen unter 1.5 μm ideal sind. Das zu untersuchende Mineralgemisch darf aber nicht mehr als 20 % Kohlenstoff enthalten, weil die Kohle die Lichtdurchlässigkeit der infraroten Strahlung wesentlich herabsetzt. Um dies zu gewährleisten, wird der kohleartige Begleitstoff zunächst verascht und anschließend der verbleibende Mineralrückstand bestimmt.

		C 421	O 220	U 120	H 120	G 121	GR 11	GR 22	GR 33	GR 44	GR 55	GR 66
Anteil am ungewaschenen Feinstaub in Gew.-%	Asche 380° C	25.3	57.2	51.1	7.4	11.7	46.7	80.3	36.7	39.0		38.7
	Asche 700° C	23.7	53.8	47.7	6.5	10.2	43.6	77.8	31.2	34.6	28.7	31.8
	Quarz	2.8	7.0	7.3	0.3	1.1	4.4	9.8	5.3	4.1	2.7	1.4
	Illit - Muskowit A	10.2	32.6	24.9	3.0	4.4	17.7	32.3	14.4	17.4	11.2	4.6
	Illit - Muskowit B	12.1	27.5	19.7	3.7	5.5	16.9	28.2	15.4	16.0		3.9
	Kaolinit A	3.9	13.4	11.3	1.2	1.3	6.6	15.6	9.2	11.0	4.9	4.8
	Kaolinit B	2.3	8.2	8.4	0.9	0.8	3.3	9.3	4.6	6.5		4.1
	Montmorillonit B	1.8	9.0	7.9	0.5	0.7	4.2	9.7	3.2	4.4		2.4
	Feldspat	0.9	2.2	2.3	0.2	0.5	0.8	1.3	0.6	1.1	1.4	
	Karbonate	0.1		3.4	0.1	0.4	11.3	0.0	0.9	1.4	1.5	19.5
	Anhydrit	1.3			0.2	0.2	1.3	0.7	0.3		2.3	4.0
	Spezif. Oberfläche (m ² /g)	3.50	3.98	3.75	5.25	4.19	3.49	4.56	3.30	3.37	5.14	3.75

Tab. 4 Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Mineralanalyse der untersuchten Feinstaubproben (mg / 100 mg Feinstaub) zit. aus " Europäisches Forschungsvorhaben Nr.: 7253-32/01/093 "

3.2.4 Vergleich zwischen röntgenographischer- und infrarotspektroskopischer Mineralanalyse

Berücksichtigt man, daß das Infrarotverfahren an ungewaschenen, das Röntgenverfahren an gewaschenen Feinstaubproben angewandt wurde, sowie die Unsicherheiten beider Verfahren, so ergeben sich teilweise noch gute

Übereinstimmungen.

Zwischen dem Anteil der FkE - Substanz am gewaschenen Feinstaub, dem bei 380° C entkohlten Anteil des ungewaschenen Feinstaubes, und dem entsprechenden Ascheanteil bei 700° C gibt es bei einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.99$ eine sehr enge Beziehung.

Bei den einzelnen Mineralsubstanzen besteht zwischen den beiden Analysemethoden mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0.97$ beim Quarzanteil die höchste Übereinstimmung. Im Mittel wird bei beiden Verfahren ein nahezu gleicher Quarzanteil im Feinstaub gefunden.

Eine Ausnahme bildet hier der Staub GR 66. In diesem Fall erbrachte die infrarotspektroskopische Analyse einen Quarzanteil von 1.4 Gew. % gegenüber einem Anteil von 5 Gew. % bei der röntgenographischen Bestimmung. Ursächlich hierfür dürfte der hohe Calcit Anteil dieser Probe sein. Wie bei der nachfolgenden LAMMA - Analyse erkannt ist, wird offenbar der Quarzanteil durch eine Calcit - Matrix kaschiert und dadurch der IR - Spektroskopie partiell entzogen.

Bezogen auf die anderen untersuchten Minerale werden die Beziehungen zwischen den Meßwerten beim Kaolinit, Feldspat, den Karbonaten und insbesondere beim Anhydrit schlechter. Dies liegt teilweise an den geringen Gewichtsanteilen der einzelnen Substanzen im Feinstaub, aber auch an mineralogischen, physikalischen und verfahrenstechnischen Eigenheiten.

3.2.5 Mineralzusammensetzung der Feinstäube

Die Prüfung der Mineralzusammensetzung der Feinstaubproben ergibt folgendes Bild: Das hauptsächlich vorkommende Mineral ist illitisch - muskowitisches Material. Es folgt Kaolinit sowie Quarz und Montmorillonit mit etwa gleich hohen Anteilen. Feldspat hat unter den angegebenen Mineralen den geringsten Anteil. Die Mineralanteile streuen bei den Staubproben aus dem Ruhrrevier weiter als bei denen aus den französischen Revieren.

3.3 Toxikologische Referenzdaten

Zur Analyse der Toxizität unterschiedlicher Feinstaubproben wurden im Rahmen des Programms zur Untersuchung der spezifischen Schädlichkeit von Feinstäuben im Steinkohlenbergbau (siehe 3.1) an verschiedene Universitätsinstituten toxikologische Untersuchungen durchgeführt.

Um die beiden Schädigungsphasen der Stäube (siehe 1.3.2 "2 Phasen - Theorie nach BRÜCH et al.") zu erfassen, wurden sowohl in vitro- als auch in vivo Tests durchgeführt.

An Hand von Versuchen an isolierten Zellen wurde zunächst die primäre

Schadigungsphase untersucht, so wie sie in den Alveolen unmittelbar nach der Staubdeposition einsetzt. Diese Phase erscheint auch bestimmend für die Elimination des Staubes auf dem Bronchialweg bez. für die Penetration in das Lungengewebe und die Lymphbahnen.

Die sekundäre chronisch toxische Schädigungsphase wurde durch geeignete Tierversuche erfasst.

3.3.1 Untersuchungen an Zellkulturen

Zur Ermittlung der zytotoxischen Eigenschaften der Feinstäube wurde der Sauerstoffverbrauch nach einer polarographischen Methode mit Hilfe einer von MODDELL et al (1967) beschriebenen und von ROBOCK (1974) weiterentwickelten Apparatur an Alveolar - Makrophagen aus Lungen männlicher Kaninchen gemessen. Diese Messungen wurden am Institut für Hygiene und Arbeitsmedizin Essen (Prof. Dr. Bruch) durchgeführt. Einzelheiten der Versuchsdurchführung und kritische Ergebnismwertung sind im Abschlußbericht des europ. Forschungsvorhabens Nr: 7255-32/01/093 veröffentlicht.

Das vorliegende Meßsystem reagiert linear auf die Quarzdosis und läßt sich durch Mitführen von Referenzproben mit bekannten Dosen des Standardquarzes DD 12 bequem standardisieren.

Staub Zytotoxizität			Quarzgehalt		Staub Zytotoxizität			Quarzgehalt	
			IR					IR	
			röntgen.					röntgen.	
Q 421	0.07		2.8	2.6	GR 11	0.23		4.4	4.0
Q 220	0.23		7.0	7.6	GR 22	0.44		9.8	10.0
Q 120	0.26		7.3	8.5	GR 33	0.22		5.3	5.0
H 120	0.05		0.3	0.1	GR 44	0.37		4.1	4.0
G 121	0.10		1.1	0.9	GR 55	0.18		2.7	5.0
					GR 66	0.02		1.4	5.0

Tab. 5 Ergebnisse der Sauerstoffverbrauchsmessung als quarzäquivalente Toxizität (QT) nach 20 stündiger Einwirkung der 11 Teststäube auf Alveolarmakrophagen männlicher Kaninchen normiert auf den Standard - quartz DD 12 und infrarotspektroskopisch (IR) sowie röntgen - graphisch ermittelter Quarzgehalt der untersuchten Feinstaubproben.

Meßparameter ist die Verringerung des minütlichen Sauerstoffverbrauchs der Zellen, bewirkt durch Zugabe von Prüfstäuben (600 µg pro 1000000 Zellen , nach einer Inkubationszeit von 20 Stunden. Die gemessene Abnahme des

Sauerstoffverbrauchs (gegenüber unbelasteten Kontrollen) wird normiert auf den Effekt einer äquivalenten Menge des Standardquarzes DQ 12. Der so ermittelte Wert wird als QT (quarzäquivalente Toxizität) definiert.

Tab. 5 zeigt die Resultate der Sauerstoffverbrauchsmessung als quarzäquivalente Toxizität nach 20 stündiger Einwirkung für die bei den LAMMA - Untersuchungen verwandten Feinstäube.

Die bei der Messung ermittelten Werte korrelieren mit $r = 0.85$ recht gut mit den im sogenannten " TTC - Test " (KLOSTERKÖTTER und ROBOCK, 1967; ROBOCK, 1974) ermittelten Toxizitäten der Feinstaubproben.

Bei diesem Test wird die zelleigene Dehydrogenase bestimmt. Die gemessene Aktivität stellt einen Ausdruck der Vitalität der Zelle dar und dient als Indikator für die Zytotoxizität einer Staubprobe.

Für die Korrelation der LAMMA - Analysen mit den zytotoxischen Eigenschaften der Feinstaubproben wurde die quarzäquivalente Toxizität nach 20 stündiger Exposition (QT (pO_2)) herangezogen.

Die Resultate der Sauerstoffverbrauchsmessung ergaben große Unterschiede in der zytotoxischen Potenz der untersuchten Stäube. Während z.B. der Staub H 120 mit 0.05 quarzäquivalenten Toxizitätseinheiten nahezu untoxisch ist, weist auf der anderen Seite die Staubprobe GR 22 mit 0.44 Toxizitätseinheiten etwa die gleiche Schädlichkeit auf, wie 240 μg Quarz der Standardprobe DQ 12.

Korreliert man die in den grubenechten Feinstäuben enthaltenen Quarzanteile mit der gemessenen Zytotoxizität, so ist zwar eine deutliche Korrelation sichtbar, beim Vergleich der quarzäquivalenten Toxizität (QT) mit dem realen Quarzgehalt zeigt sich jedoch, daß die Grubenstäube wesentlich toxischer sind als allein durch den Quarzgehalt erklärbar ist. Es muß daher angenommen werden, daß neben dem Quarzgehalt auch noch andere Bestandteile der Feinstäube für die Toxizität verantwortlich sind.

3.3.2 Lymphknotentest

Die histotoxische Potenz der Stäube wurde in Langzeitversuchen sowohl nach intratrachealer als auch nach intraperitonealer Applikation der Stäube untersucht.

Die Intratrachealversuche wurden am Institut für Hygiene u. Arbeitsmedizin der RWTH - Aachen (Prof. Dr. J. Rosmanith) an weiblichen Wistar - Ratten durchgeführt.

Nach sechsmonatiger Versuchsdauer nahm die Staubretention in den Lungen der Versuchstiere mit zunehmendem Asche- oder Quarzanteil des Feinstaubes zu. Je größer der Staubgehalt in der Lunge nach sechsmonatiger Versuchsdauer war, desto größer war er zur gleichen Zeit auch in den regionalen Lymphknoten. Nach zwölfmonatiger Versuchsdauer war die Beziehung zwischen der retinierten

Staubmasse in den Lymphknoten und dem Asche- und Quarzanteil noch besser geworden. Nach zwölf Monaten nahm jedoch der Staubanteil in der Lunge mit steigendem Asche- und Quarzanteil ab. Hierbei war die Abnahme in der Lunge (Elimination) deutlich größer als die Zunahme (Penetration) in den Lymphknoten. Die Summe der Staubmassen aus Lunge und Lymphknoten war nach zwölf Monaten geringer als nach sechs Monaten, wobei das Defizit mit steigendem Ascheanteil größer wurde.

Die Feuchtgewichte der Lungen und der regionalen Lymphknoten weisen weder Abhängigkeiten von den retinierten Staubmassen noch von den Asche- und Quarzanteilen im Feinstaub auf.

Die intraperitoneale Applikation verschiedener Feinstaubproben wurde am Institut f. Hygiene und Arbeitsmedizin des Universitätsklinikums Essen durchgeführt. Als Versuchstiere dienten weibliche SPF Wistar - Ratten. Untersucht wurden unter anderem die 14 Monate nach einmaliger intraperitonealer Applikation vorhandenen fibrotischen Veränderungen der periportal, suprapubischen und mediastinalen Lymphknoten.

Staub	Q T A P M	Quarzgehalt		Staub	Q T A P M	Quarzgehalt	
		IR	röntgen.			IR	röntgen.
C 421	0.5	2.8	2.6	GR 11	3.1	4.4	4.0
D 220	2.6	7.0	7.6	GR 22	4.2	9.8	10.0
U 120	14.2	7.3	8.5	GR 33	2.4	5.3	5.0
H 120	0.7	0.3	0.1	GR 44	2.2	4.1	4.0
G 121	2.9	1.1	0.9	GR 55	0.6	2.7	5.0
				GR 66	0.3	1.4	5.0

Tab. 6 Anzahl der quarztypischen Areale pro Lymphknotenschnittfläche (QTAPM) nach 14 monatiger Einwirkung intraperitoneal applizierten Feinstaubes an weiblichen Wistar - Ratten als Maß der chronischen Toxizität und infrarotspektroskopisch (IR) sowie röntgenographisch ermittelter Quarzgehalt der untersuchten Feinstaubproben

Dieser Test ermöglicht die Erfassung der Fibrogenität eines quarzhaltigen Staubes (HILSCHER, 1979). Der in die Lymphknoten gelangte quarzhaltige Staub ruft dort charakteristische Granulome hervor. Diese quarztypischen Areale (QTA) bestehen aus epitelioiden und fibroblastoiden Zellen in der Nachbarschaft von Staubaablagerungsbezirken. Reiner Quarz vermag schon nach kurzer Versuchsdauer quarztypische Areale zu entwickeln. Nach Gabe von Feinstaubproben bilden sich dagegen zunächst nur Staubaablagerungsareale, in

denen der Staub reaktionslos im Gewebe eingebettet ist. Erst nach längerer Manifestationszeit treten zusätzlich quarztypische Areale auf (SORDWKA et al., 1975).

Im vorliegenden Fall wurden die Lymphknoten nach 14 Monaten entfernt. Sodann wurden mit Hilfe eines semiautomatischen Meßsystems die sogenannten quarztypischen Areale pro Lymphknotenschnittfläche (QTAPM) bestimmt. Einzelheiten der Methode sind im Abschlußbericht des " Europ. Forschungsvorhaben Nr.: 7253-32/01/093 " beschrieben.

Für die der LAMMA - Analyse unterzogenen Staubproben sind die entsprechenden Ergebnisse in Tab. 6 zusammengestellt. Sie läßt erkennen, daß (mit Ausnahme der Stäube C 421 und G 121) eine deutliche Korrelation zwischen dem Quarzgehalt und dem Ausmaß der induzierten QTAPM besteht.

3.4 Das LAMMA - Verfahren

3.4.1 Physikalische Grundlagen

Einer der Hauptunterschiede zwischen Laserlicht und dem Licht thermischer Quellen ist die Möglichkeit, Laserlicht auf sehr hohe Bestrahlungsstärken (bis zu 10^{14} Wcm^{-2}) während extrem kurzer Zeitdauer (bis in den Picosekundenbereich hinein) zu konzentrieren. Mit einem derartigen Impuls energiereicher elektromagnetischer Strahlung kann Festkörpermateriale nahezu augenblicklich in ein Plasma aus Ionen, Elektronen und Neutralteilchen verwandelt werden mit kinetischen Energien, die - unter extremen Bedingungen - für eine Fusionsreaktion ausreichen. Bei geringeren Bestrahlungsstärken (etwa im Bereich von $10^7 - 10^9 \text{ Wcm}^{-2}$) kann man den Wechselwirkungsprozeß zwischen Laserlicht und Festkörper dazu benutzen, eine Ionenquelle für massenspektrometrische Analysen herzustellen, vergleichbar in gewisser Hinsicht mit einer klassischen Funkenionenquelle, wie sie in der konventionellen Massenspektrometrie Verwendung findet.

Nun läßt sich Laserlicht mittels einfacher optischer Systeme leicht fokussieren derart, daß bei Verwendung von Linsensystemen hoher numerischer Apertur beugungsbegrenzte Brennfleckdurchmesser von $0.5 - 1 \mu\text{m}$ erzielt werden können. Dies bedeutet, daß man im Gegensatz zu den meisten anderen Ionisierungsverfahren verhältnismäßig einfach eine " Punktionenquelle " hoher Strahlungsintensität herstellen kann. Damit sind auch schon die wichtigsten Voraussetzungen für das Konzept eines hochauflösenden Analyseverfahrens (Mikropereichsanalyse) gegeben.

Da die Pulsdauer eines Lasers sehr kurz gehalten werden kann (typischerweise $20 - 30 \text{ ns}$ beim LAMMA - Verfahren), kann man Wärmeleiteffekte vom bestrahlten Areal in dessen Umgebung vernachlässigen.

Der Ionen - erzeugende Wechselwirkungsprozeß ist daher scharf auf den Fokus limitiert.

Ein Gerät zur Laser - Mikrobereichsanalyse besteht also aus einem geeigneten Impulslaser und einem hoch ortsauflösenden Lichtmikroskop, durch das die zu analysierende Probe betrachtet und die Laserstrahlung auf interessierende Probenbereiche fokussiert werden kann.

Die Wechselwirkung zwischen Laserlicht und Festkörpermateriale beinhaltet Energieübertragungsprozesse, deren Natur von der Bestrahlungsstärke im Fokus abhängt. Dies beginnt bei der klassischen Absorption (niedrige Bestrahlungsstärken) und endet bei einer Vielfalt nicht linearer optischer Prozesse bei Bestrahlungsstärken oberhalb $10^6 - 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$.

Die Gesamtmenge der im Probenvolumen deponierten Energie bestimmt letztlich Art und Ausmaß der induzierten physikalischen Veränderungen (Erwärmung, Phasenübergänge, Ionisierungsprozesse).

Es gibt bisher noch kein physikalisches Modell, das die hier beteiligten Wechselwirkungsprozesse unter allen möglichen Randbedingungen hinreichend beschreibt. Die meisten der bisher vorgeschlagenen Modelle, die sich mit der laserinduzierten Plasmabildung aus Festkörpern beschäftigen, gründen auf dem sogenannten LTE - Modell (local thermodynamic equilibrium, siehe READY, 1971; KRONHIN, 1972). Für die Randbedingungen der Lasermikrobereichsanalyse läßt sich dieses LTE - Modell jedoch nur für hohe Bestrahlungsstärken (größer 10^7 Wcm^{-2}) anwenden (siehe SURKYN und ADAMS, 1982; HAAS et al., 1981). Bei geringeren Bestrahlungsstärken und insbesondere dielektrischen Probenmaterialien muß jedoch angenommen werden, daß die Ionenerzeugung im wesentlichen nicht unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen erfolgt (FÜRSTENAU, 1981a, 1981b). Dies läßt sich im wesentlichen aus der Art der erzeugten Ionen und der unterschiedlichen Anregungsquerschnitte entnehmen (eine weitere Diskussion dieses Problems siehe KRÜGER, 1979).

Für die Praxis der laserinduzierten Massenspektrometrie hat es sich daher als zweckmäßig erwiesen, zwischen zwei verschiedenen Arten der Ionenerzeugung zu unterscheiden:

1. thermische Volumenverdampfung und Ionenbildung unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen bei Bestrahlungsstärken im Fokus von D größer 10^8 Wcm^{-2} . Diese Art der Ionenbildung soll als Laserpyrolyse bezeichnet werden.
2. nicht thermische Laserdesorption, insbesondere bei der Ionenbildung aus dielektrischen organischen Festkörpern bei Bestrahlungsstärken von D kleiner 10^8 Wcm^{-2} .

Es besteht gewöhnlich keine scharfe Übergangsschwelle zwischen den beiden

Ionenbildungsprozessen. Dies hängt vielmehr in weiten Grenzen von der Art der Probe, der Probengeometrie, der benutzten Laserwellenlänge und einigen weiteren physikalischen Parametern ab.

Im Bereich der laserinduzierten Partikelanalyse darf man davon ausgehen, daß unter realistischen Betriebsbedingungen üblicherweise die Laserpyrolyse vorherrscht, so daß das LTE - Modell gegebenenfalls auch als Grundlage für eine quantitative Analyse herangezogen werden kann.

Die analytischen Vorteile eines massenspektrometrischen Ionennachweises in Kombination mit einer punktförmig gepulsten Ionenquelle sind offensichtlich. Da alle Ionen zur gleichen Zeit gebildet werden (vermutlich während der ersten 5 - 10 ns im ansteigenden Teil des Laserpulses), bietet sich die sogenannte Flugzeitmassenspektrometrie (TOF) als Methode der Wahl an.

Dieses massenspektrometrische Prinzip ist im Grunde sehr einfach. Alle gebildeten Ionen werden möglichst unmittelbar nach ihrer Erzeugung auf die gleiche Energie von z.B. 3 keV beschleunigt. Zwischen der kinetischen Energie (U_e) eines Ions der Masse (m) und seiner Geschwindigkeit (v) besteht die einfache Beziehung

$$U_e = 1/2 m v^2$$

$$\text{bez. } v = \sqrt{2 \frac{U_e}{m}}$$

Da U_e als Konstante festliegt, ergibt sich für die Fluggeschwindigkeit v die einfache Beziehung

$$v = \sqrt{\frac{1}{m}}$$

Betrachtet man die Flugzeit eines Ions über eine bestimmte Flugstrecke d , so erhält man

$$t = d * \sqrt{m}$$

Dementsprechend besteht ein Flugzeitmassenspektrometer im wesentlichen aus einer Einrichtung zur Beschleunigung der Ionen auf eine bestimmte Energie, einer Driftstrecke der Länge d , in der die Ionen entsprechend ihrer Masse m und der davon abhängigen Flugzeit t getrennt werden, so daß sie schließlich (in Form einzelner Ionenpakete) zu unterschiedlichen Zeiten auf einen

Detektor am Ende der Flugstrecke treffen. Als Detektor dient gewöhnlich ein offener Sekundär - Elektronenvervielfacher (SEV), an dessen Ausgang Analogsignale entstehen, deren Amplitude der Zahl der in jedem Ionenpaket enthaltenen Teilchen entspricht (es werden bei üblichen Betriebsbedingungen nur einfach geladene Ionen erzeugt).

Der Hauptvorteil eines Flugzeitmassenspektrometers gegenüber anderen konventionellen Massenspektrometern ist seine hohe Transmission (10^{-1} gegenüber 10^{-5} - 10^{-7} etwa in Systemen des Mattauch - Herzog Typ). Dementsprechend sind bei Verwendung von Flugzeitmassenspektrometern sehr hohe Nachweisempfindlichkeiten erreichbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß alle erzeugten Ionen einer Polarität während einer Einzelmessung zum Nachweis gelangen. Für die Teilchenanalyse bedeutet dies, daß keine analytische Information über ein untersuchtes Einzelpartikel verloren geht.

3.4.2 Derzeitiger technischer Stand des Verfahrens

Die Möglichkeit, die laserinduzierte Ionenbildung für analytische Zwecke zu nutzen, wurde bereits in den 60er Jahren verschiedentlich realisiert. Dabei entstanden jedoch nur Laboraufbauten, die zur Untersuchung von Einzelproben zum Einsatz kamen. Die Geräte besaßen in aller Regel nur eine geringe Ortsauflösung und eine für die meisten Fragen der Mikrobereichsanalyse nicht ausreichende Nachweisempfindlichkeit (Übersichten hierzu bei KNOX, 1972; HARDING - BARLOW, 1974; KOVALEV, 1978; CONZEMIUS und CAPELLEN, 1980).

Erst 1975 stellten HILLENKAMP et al. ein gerätetechnisches Konzept vor, in dem die für die mikroanalytische Arbeit geforderte hohe Nachweisempfindlichkeit bei bestmöglicher Ortsauflösung im Lichtmikroskop verwirklicht war.

Das hieraus entwickelte industrielle Gerät (LAMMA 500) ist seit 1978 verfügbar (Hersteller: Leybold - Heraeus, Köln), und wurde in einer leicht veränderten Version (siehe Abb. 7) für die nachfolgenden Untersuchungen benutzt.

Ausführliche Darstellungen der gerätetechnischen Konzeption, der applikativen Methodik sowie der dem Verfahren zugrunde liegenden physikalischen Wechselwirkungsprozesse finden sich bei KAUFMANN et al., 1978; KAUFMANN et al., 1979; KAUFMANN, 1982; WECHSUNG et al., 1978; HILLENKAMP, 1980.

3.4.3 Präparations- und Analysetechnik

Aufgabe der Probenpräparation war es, die Staupartikel für die Untersuchung auf einem geeigneten Objektträger in die Probenkammer des LAMMA - Gerätes zu

bringen. Als Objektträger haben sich die in der Elektronenmikroskopie gebräuchlichen Grids, befilmt mit einer dünnen Formvar - Folie, bewährt. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurden Cu - Grids mit 400 Feldern pro mm^2 als Objektträger verwendet.

Von den zu untersuchenden Staubproben standen jeweils 10 - 15 mg zur Verfügung. Die Deposition der Staubpartikel auf dem formvarbefilmten EM Grid geschah durch Adhäsion (Auflegen des Trägers auf eine über ein Filterpapier ausgestrichene Teilmenge der Staubprobe). Die Belegungsichte betrug bei diesem Verfahren etwa 10 - 30 Staubpartikel pro Gridfeld.

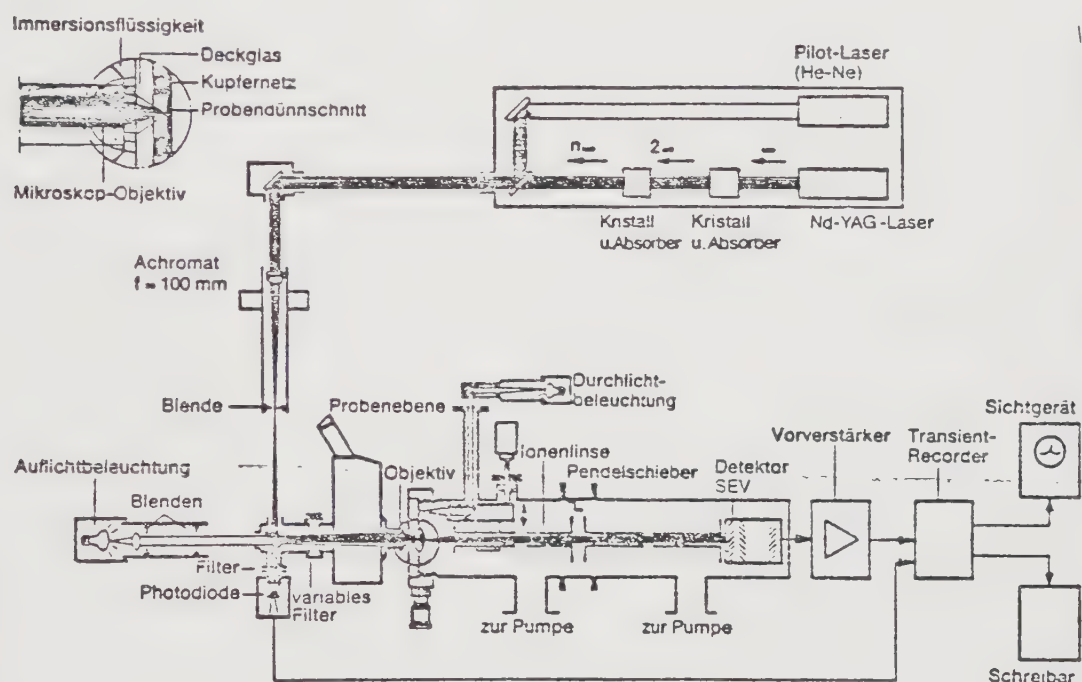


Abb. 7 Schematischer Aufbau von LAMMA

Abb. 7 zeigt schematisch den Aufbau des LAMMA - Geräts. Das Trägergrid mit den Feinstaubpartikeln sitzt hinter einem Deckglas im Vakuum auf einem beweglichen Probenteller. Ein hochwertiges optisches Mikroskop dient gleichzeitig zum Betrachten der Probe und zur Fokussierung des Strahles eines gütegeschalteten LeistungsimpulsLasers (Dauer einige nsec) durch das Objektiv des Mikroskopes. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Nd - YAG Laser mit Frequenzvervierfachung ($\lambda = 265 \text{ nm}$) verwendet. Die Laserleistung im Fokus wird mittels zweier Filterräder zwischen 10^9 und 10^{11} W/cm^2 so dosiert, daß ein Probenvolumen von etwa 10^{-13} cm^3 verdampft und teilweise ionisiert wird. Ein zum Strahl des Leistungslasers kollinear eingespiegelter schwacher He - Ne Laser markiert den Fokuspunkt und gestattet es, durch X-Y - Manipulation der Probe den Analyseort auszuwählen. Im Falle der

Probendetrachtung im Durchlicht sitzt vakuumseitig unmittelbar hinter der Probe die oberste Linse eines speziell entwickelten Kondensorsystems. Diese muß für die Massenanalyse durch ein ionenoptisches System zur Beschleunigung und Fokussierung der Ionen ersetzt werden. Die Ionenlinse ist so berechnet, daß in günstigen Fällen (kleine Primärenergien, bevorzugte Ionenemission senkrecht zur Oberfläche der Probe) bis zu 50 % aller gebildeten Ionen den Detektor erreichen. Das Signal vom Detektor wird kapazitiv ausgekoppelt und in einen schnellen digitalen Halbleiterspeicher geleitet. Von dort aus erfolgt die Darstellung auf einem CRT - Schirm sowie die Analogausgabe mittels eines Papierschreibers. Zur Erhöhung der Konversion von Ionen zu Elektronen an der SEV - Katode werden die Ionen vor ihrem Nachweis auf 10 keV nachbeschleunigt. Hierdurch wird gleichzeitig die Massendiskriminierung des SEV erniedrigt. Da bei der Laserinduzierten Ionenbildung in hohem Maße auch negative Ionen gebildet werden, sind alle Potentiale der Spektrometerelektroden auch umkehrbar.

3.5 Massenspektrometrische Analyse und Interpretation von LAMMA - Spektren einzelner Feinstaubpartikel

Bei Analysen mittels LAMMA können bei jeder Messung entweder positive oder negative Ionen nachgewiesen werden. In den vorliegenden Untersuchungen der Kohlenfeinstäube wurden positiv geladene Element - Ionen untersucht.

Der zu analysierende Massenbereich wurde im Rahmen von Vorversuchen festgelegt; diese ergaben, daß in den Staubpartikeln im wesentlichen nur Elemente bis zur Massenzahl 138 (Ba) nachzuweisen sind. Nur in weniger als 2 % der Proben konnten Spuren von Pb (MZ 208) nachgewiesen werden.

Der registrierte Massenbereich wurde daher so gewählt, daß positive Ionen mit Massenzahlen (MZ) zwischen 5 - 145 nachweisbar waren.

Die meisten natürlich vorkommenden Elemente besitzen mehrere Isotope mit charakteristischer Häufigkeitsverteilung. Die Massenauflösung des LAMMA - Verfahrens liegt bei etwa 500 M/ΔM und gestattet daher die Diskrimination von Isotopen. Dies hat besondere Bedeutung für die Zuordnung und Identifizierung einzelner Signale in den registrierten Massenspektren. So läßt sich zuweilen nur an Hand des typischen Isotopenverteilungsmusters in den LAMMA - Spektren entscheiden, ob z.B. ein Signal bei der Masse 24 einem Kohlenstoffmolekulation ($^{24}\text{C}_2^+$) oder dem Elemention Mg^+ zuzuordnen ist.

Ein weiteres Beispiel für die Bedeutung der Isotopenverteilung bei der Interpretation der Spektren ist der Nachweis eines Signals bei der Massenzahl 56. Hierbei kann es sich sowohl um das Element $^{56}\text{Fe}^+$ als auch um ein $^{56}\text{CaO}^+$ - Molekulation handeln. Die Unterscheidung erfolgt auf die oben beschriebene Art. Der Fe - Nachweis erfordert neben dem Nachweis eines Signals bei der Massenzahl 56 auch den Nachweis der Eisenisotope bei den

Massenzahlen 54, 57 und 59. Der Nachweis von 56 CaO ohne gleichzeitigen Nachweis von 40 Ca ist nicht wahrscheinlich.

Um durch Laserbeschuß Elementionen einer bestimmten Spezies (z.B. 12 O⁺, 16 O⁺ oder 23 Na⁺) zu erzeugen, muß eine bestimmte Schwellwertenergie im bestrahlten Probenvolumen erreicht werden. Diese Schwellwertenergie ist abhängig im wesentlichen vom sogenannten Ionisierungspotential des jeweiligen Elements. So haben Elemente mit niedrigem Ionisierungspotential (z.B. Na mit 4.2 eV für einfache Ionisierung) eine niedrigere Schwellenenergie als solche mit hohem Ionisierungspotential (z.B. O⁺ mit 8.5 eV). Daneben haben auch noch andere Faktoren (Art der chemischen Bindung, Austrittsarbeit) einen - wenn auch weniger bedeutsamen - Einfluß auf die Schwellwertenergie.

Elemente mit hoher Nachweishäufigkeit				Elemente mit geringer Nachweishäufigkeit			
1	2	3	4 (%)	1	2	3	4 (n)
Li	7	5.39	20.0 - 76.7	Be	5	9.30	4*
Na	23	5.10	78.4 - 97.6	Mn	55	7.43	1 - 65
Mg	24	7.64	21.6 - 68.6	Cu	63		0 - 63
Al	27	5.69	73.6 - 99.4	Sr	88	5.69	2 - 51
Si	28	8.14	5.2 - 62.2	Zr	90	6.92	2*
K	39	4.30	52.4 - 98.2	Pd	106	8.33	3*
Ca	40	6.11	6.0 - 94.8	Cs	133	3.89	2 - 57
Ti	48	6.82	6.0 - 25.2				
Fe	56	7.87	18.6 - 92.0				
Rb	85	4.17	1.0 - 43.8				
Ba	138	5.21	2.8 - 40.6				

Tab. 8 Zusammenstellung der in der vorliegenden Untersuchung nachgewiesenen Elemente sowie ihrer Ionisierungsenergie (eV) für einfach geladene Ionen und ihre minimale- und maximalen Nachweishäufigkeit in den 11 untersuchten Feinstaubproben.

- 1 = Element
- 2 = Massenzahl des Hauptisotops
- 3 = Ionisierungsenergie (eV) für einfach geladene Ionen
- 4 = Minimale und maximale Nachweishäufigkeit in den 11 untersuchten Feinstaubproben (Angaben in %)
- * = Anzahl der Nachweise im Gesamtkollektiv aller Proben

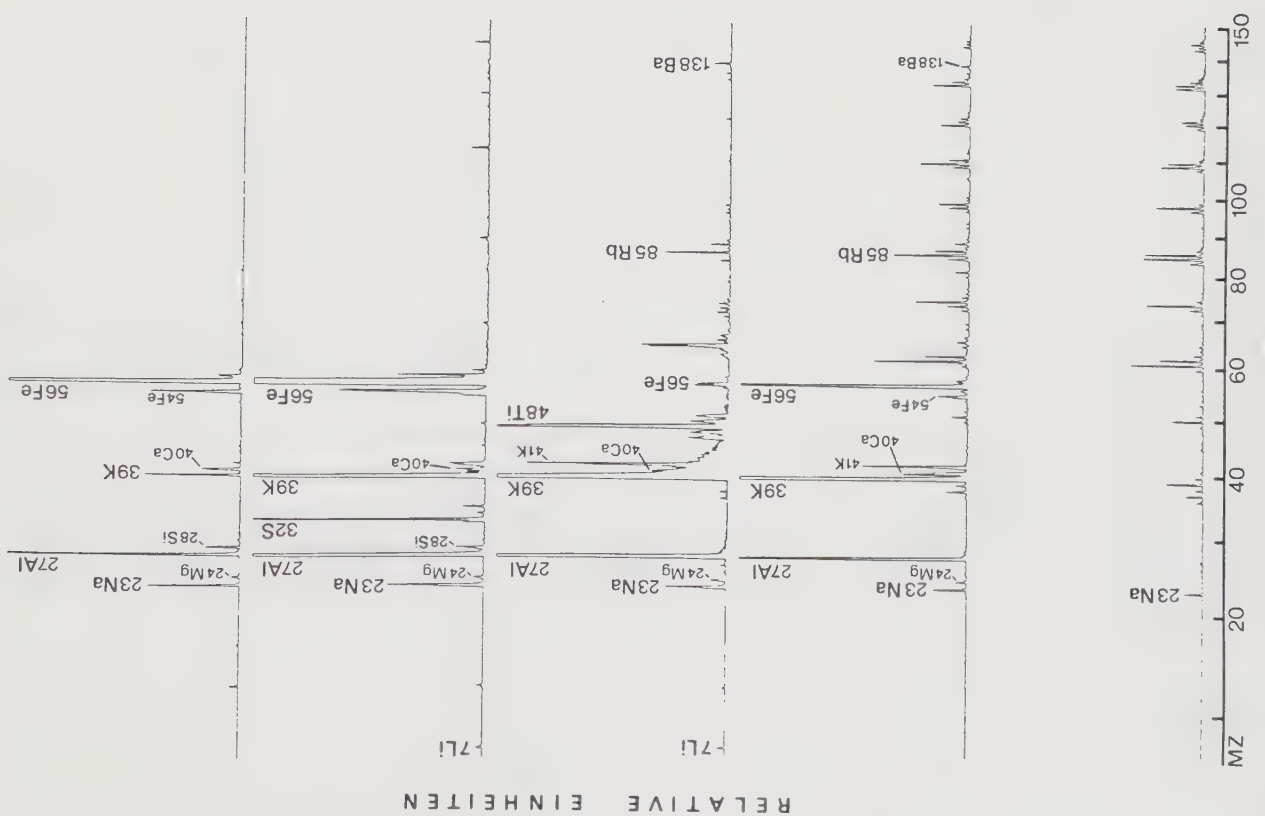
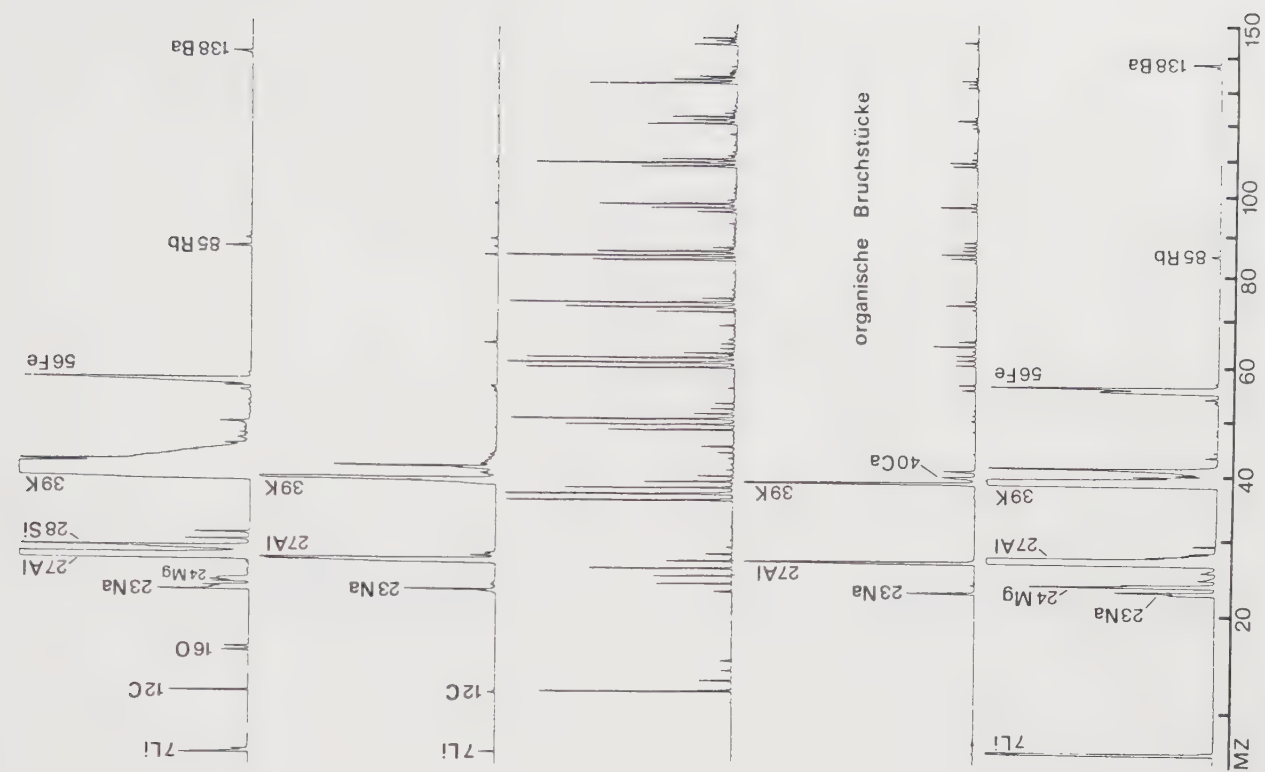


Abb. 9 10 konsekutiv gewonnene LAMMA - Spektren der Staubprobe G 121

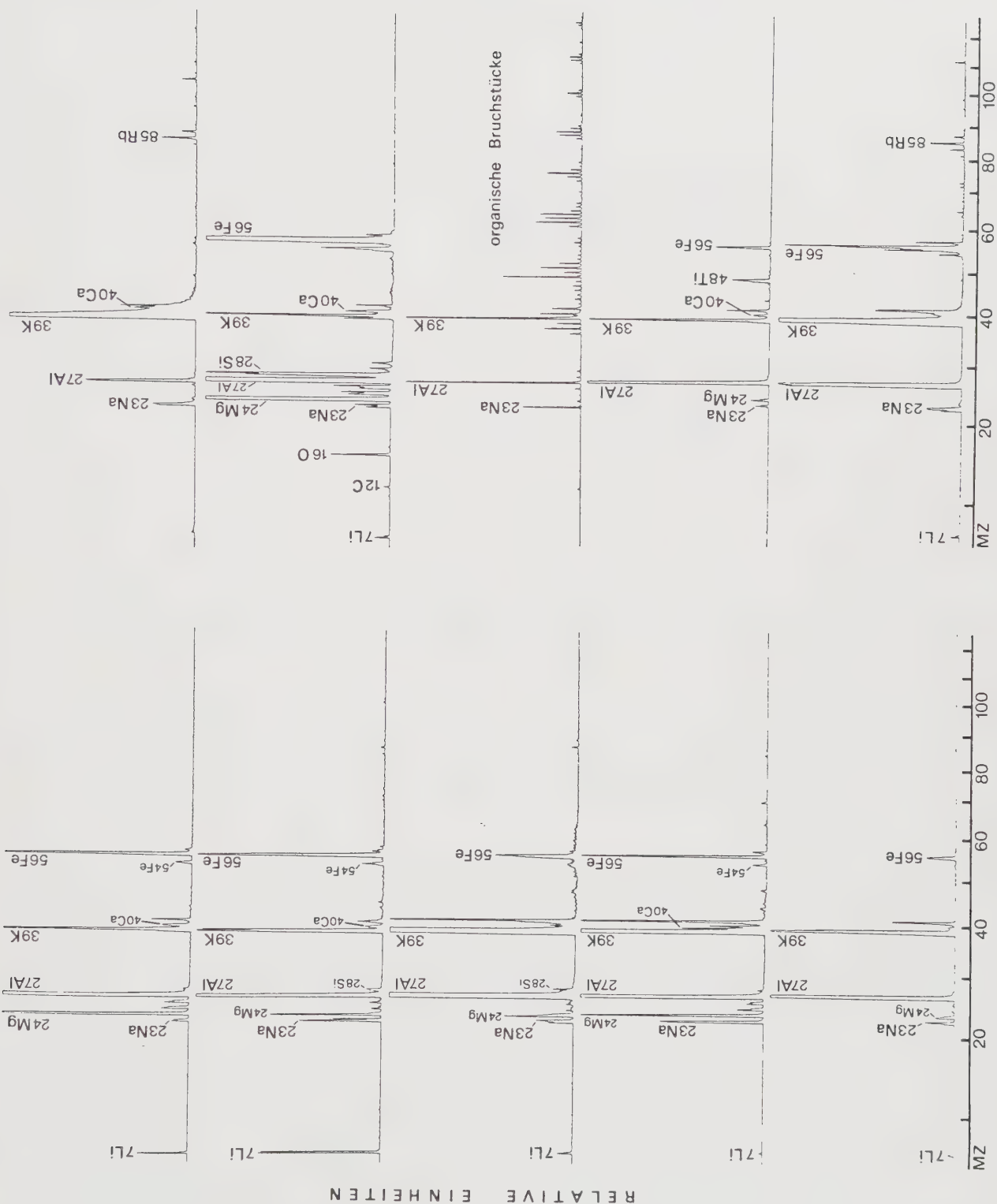


Abb. 10 10 konsekutiv gewonnene LAMMA - Spektren der Staubprobe D 220

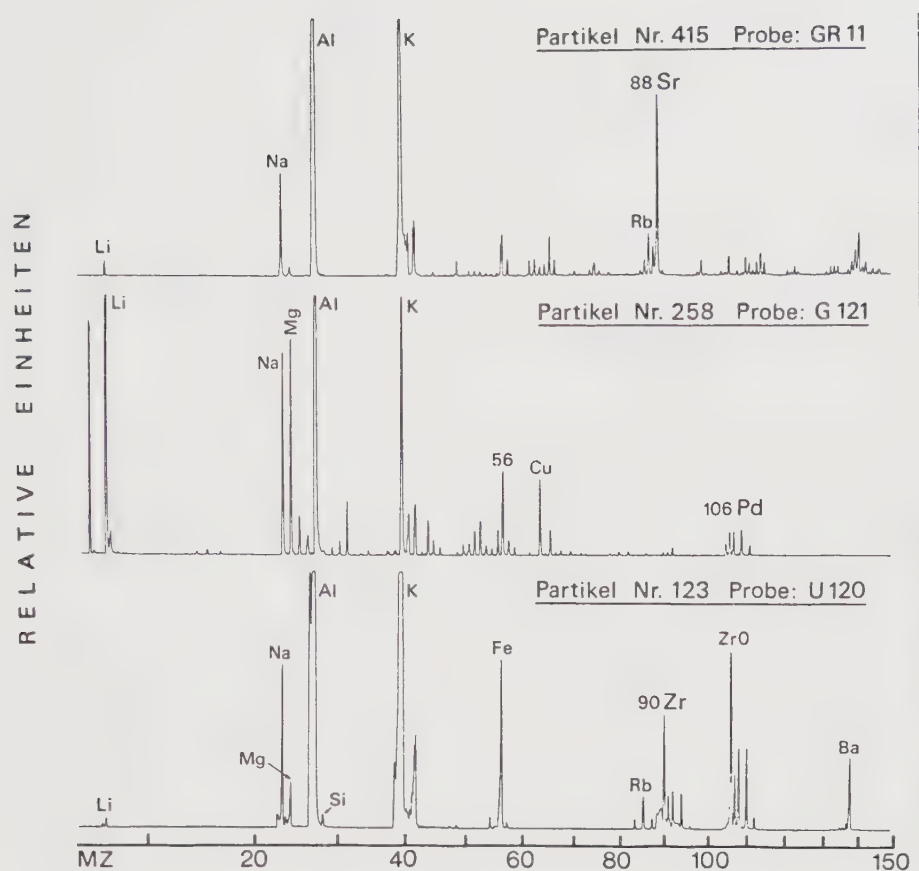


Abb. 11 Beispiele für LAMMA - Spektren von Staubpartikeln mit verschiedenen Spurenelementsignalen (Rb und Sr in Staubprobe GR 11; Pd in Staubprobe G 121; Zr und ZrO in Staubprobe U 120)

Um alle interessierenden Elemente mit annähernd gleicher Ionisierungswahrscheinlichkeit bzw. Ausbeute analysieren zu können, wurde bei den nachfolgenden Untersuchungen eine Bestrahlungsstärke des Lasers gewählt, die um den Faktor 20 über dem Schwellwert für den Nachweis von 39 K^+ - Ionen lag. Bei dieser Energiedichte werden alle interessierenden Elemente mit nahezu gleicher Ionisierungswahrscheinlichkeit (für einfach geladene Ionen) erzeugt.

Eine Zusammenstellung aller in den Feinstaubpartikeln mittels LAMMA - Analyse nachgewiesenen Elemente findet sich in Tab. 8

Die Abb. 9 und 10 zeigen jeweils 10 konsekutiv gewonnene Spektren aus den Feinstaubproben O 220 und G 121 die im folgenden erläutert werden.

Zunächst fällt als gemeinsames Merkmal nahezu aller Massespektren das Auftreten von Signalen der Masse 23 (Na), 24 (Mg), 27 (Al), 39 (K) und 56 (Fe) auf. Wie schon in Tab. 8 dargestellt, entsprechen diese Signale den häufigsten Elementanteilen der Feinstaubproben.

Das Signalhöhenverhältnis dieser Hauptelemente variiert von Partikel zu Partikel. Eine quantitative Bewertung der Signalhöhen wurde jedoch nicht vorgenommen. Es wurde lediglich zwischen Hauptbestandteilen (große Signalhöhen) und Spurenelementen mit geringer Signalhöhe (und / oder geringer Intensität) unterschieden.

Beispiele für derartige Spurenelementsignale sind in den vorgestellten LAMMA - Spektren etwa das Auftreten von 85 Rb oder 138 Ba (Abb. 9).

Weitere ausgewählte Beispiele für den Nachweis selten auftretender Elemente (90 Zr, 106 Pd) enthält die Zusammenstellung von LAMMA - Spektren in der Abb. 11.

Schließlich zeigt Abb. 7 bei den aus der Staubprobe G 121 gewonnenen Spektren solche, die teilweise oder ausschließlich organische Fragmentationen (aus der Kohlenmatrix) aufweisen. Die Häufigkeit derartiger Spektren wird als Indiz für den Grad des Kohleanteils in der jeweiligen Staubprobe gewertet.

3.6 Probenumfang und Datenerfassung

In einer ersten Pilotserie wurden zunächst jeweils 100 Staubpartikel der Proben D 421 - G 121 analysiert. Das geschah, um geeignete Betriebsparameter für den Hauptversuch zu ermitteln sowie zur Festlegung des für die statistische Analyse benötigten Probenumfangs.

Hierbei mußten zwei Aspekte berücksichtigt werden: Einerseits sollte die Zahl der untersuchten Partikel groß genug sein um eine sichere statistische Auswertung zu ermöglichen, andererseits sollte der zeitliche und arbeitstechnische Aufwand in Grenzen gehalten werden.

Als Kompromiß ergab sich ein Probenumfang von 500 Feinstaubpartikeln pro Staubprobe. Die im folgenden zusammengestellten Ergebnisse beziehen sich daher auf Analysendaten von jeweils 500 randomisierten Partikeln aus 11 unterschiedlichen Feinstaubproben.

Statistische Analysen großer Datenmengen machen bei der Auswertung eine EDV - Anlage unverzichtbar. Da zur Zeit der Untersuchung keine " on line " - Verbindung zwischen LAMMA - Gerät und einem geeigneten Rechner bestand, mußte ein geeigneter Datenträger für die " off - line " - Bearbeitung gefunden werden, mit dem die Daten manuell in den Rechner eingegeben werden konnten. Bei einem Analysenumfang von ca. 6000 Einzelanalysen bot sich die Verwendung eines EDV - lesbaren Markierungsbogens an. Er genügt den folgenden Bedingungen:

1. Das beschriebene Spektrum muß eindeutig gekennzeichnet und wiederauffindbar sein.
2. Jedes detektierbare, nachweisbare Element muß codierbar sein.

- C. Die Peakhöhen der Elemente müssen codierbar sein.
- A. Es muß Raum für weitere Informationen vorhanden sein.

Der Markierungsbogen ist in Bereiche für probenspezifische - und meßspezifische Daten unterteilt. Der probenspezifische Teil des Markierungsbogens ermöglicht die eindeutige Kennzeichnung und Wiederauffindbarkeit der Einzelanalyse aus jeder Feinstaubprobe. Darüberhinaus wurden in diesem Teil des Markierungsbogens die feinstrukturellen Partikelmerkmale codiert.

Der meßwertspezifische Teil des Bogens erlaubt die Erfassung von jeweils 15 Massensignalen pro analysiertem Feinstaubpartikel sowie eine Größenklassifizierung der Signalthöhen.

4 Ergebnisse

4.1 Vorbemerkungen

Wie bei allen Analyseverfahren muß die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit eines Verfahrens kritisch bewertet werden.

Die Möglichkeit einer quantitativen Analyse ist bei der LAMMA - Methode (wie bei allen Techniken der Mikrobereichsanalyse) naturgemäß sehr begrenzt. Es wurde daher auf eine quantitative Bewertung der Signalhöhen entsprechend dem Elementgehalt in den Einzelpartikeln verzichtet. Bewertet wurde dagegen die Häufigkeit des Vorkommens einzelner Elemente über eine größere Partikelpopulation (chemisches Histogramm). Da ein Vergleichsverfahren zur Überprüfung der Reliabilität nicht zur Verfügung steht, muß man sich mit der Bewertung der " intra essay " - Reproduzierbarkeit begnügen.

Staub Element	C 4 2 1		U 1 2 0		G 1 2 1	
	Pilot-	Hauptversuch	Pilot-	Hauptversuch	Pilot-	Hauptversuch
Li	68	72.4	58	55.6	26	28.4
Na	97	96.6	90	91.6	87	85.6
Mg	53	55.8	62	65.0	23	22.6
Al	98	97.0	92	93.6	78	73.6
Si	14	15.6	60	62.2	7	5.2
K	95	93.4	90	91.2	83	78.0
Ca	45	42.8	58	53.6	32	34.6
Ti	20	18.6	27	25.2	3	6.0
Mn	4	2.4	12	9.2	1	1.2
Fe	80	85.6	63	58.6	21	24.6
Rb	30	33.4	32	27.8	12	14.6
Sr	9	10.2	3	5.8	4	3.6
Cs	6	5.6	1	0.4	1	2.8
Ba	43	40.6	32	28.6	17	19.0
Org.	38	34.2	11	9.0	72	69.8
	r = 0.997		r = 0.997		r = 0.938	

Tab. 12 Gegenüberstellung der Ergebnisse des Pilotversuchs (A) und des Hauptversuchs (B). Die Daten beziehen sich auf die Nachweis - häufigkeit (Angaben in %) der einzelnen Elemente

Hierzu wurden unter definierten Versuchsbedingungen im Pilotversuch von den Proben C 421, U 120 und G 121 Analyseserien von jeweils 100 Staubpartikeln erstellt und ausgewertet. Die Auswertung beschränkte sich auf die Häufigkeit des Nachweises (Inzidenz) der 15 untersuchten Elemente. In der nachfolgenden Hauptversuchsserie wurden dann jeweils 500 Staubpartikel der gesamten Proben erfasst und die Ergebnisse mit denen der Pilotserie verglichen.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse ist in Tab. 12 dargestellt.

Dabei wird deutlich, daß zwischen Pilot- und Hauptversuch tatsächlich nur geringgradige Abweichungen in der Nachweishäufigkeit der untersuchten Elemente bestehen.

Dies zeigt sich auch in der hohen positiven Korrelation ($r = 0.997$ und $r = 0.998$) zwischen den Ergebnissen des Pilot- und Hauptversuchs. Dieses Resultat belegt die exzellente Reproduzierbarkeit der mittels LAMMA gewonnenen " chemischen Histogramme " größerer Partikelpopulationen.

4.2 Elementverteilungshistogramme

In den Abb. 13 bis 23 sind die mittels LAMMA - Analysen an jeweils 500 Einzelpartikeln gewonnenen Elementverteilungshistogramme wiedergegeben. Es wird nochmals betont, daß diese Daten nichts über den absoluten oder relativen Substanzgehalt der Staubprobe an dem jeweiligen Element aussagen sondern lediglich die Häufigkeit angibt, mit der ein bestimmtes Element innerhalb der als repräsentativ angesehenen Partikelpopulation nachgewiesen wurde.

Die Zusammenstellung dieser Ergebnisse zeigt, daß die Häufigkeitsverteilung für eine Reihe von Elementen hohe Unterschiede von Probe zu Probe aufweisen. Andererseits ist durch die Überprüfung der " intra - essay " Reliabilität (siehe 4.1) sicher gestellt, daß es sich bei diesen Unterschieden um eindeutig staubtypische Merkmale handelt.

Die sich hieraus ergebenden wichtigsten Merkmale für die einzelnen Proben lassen sich wie folgt zusammenfassen:

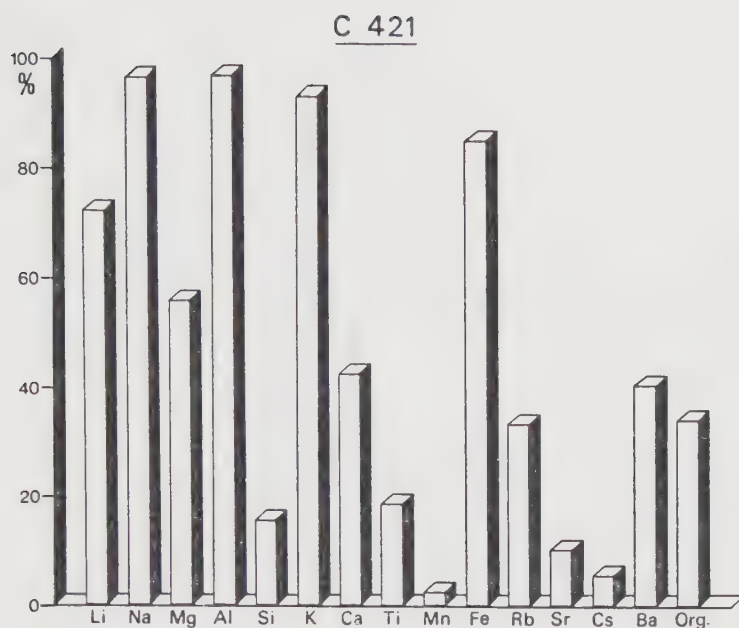


Abb. 13 C 421

In diesem Staub enthält ein hoher Prozentsatz der Partikel die Elemente Li, Na, Al und Fe. Weniger häufig treten Mg, Ca, Rb, Ba und organische Partikel auf.

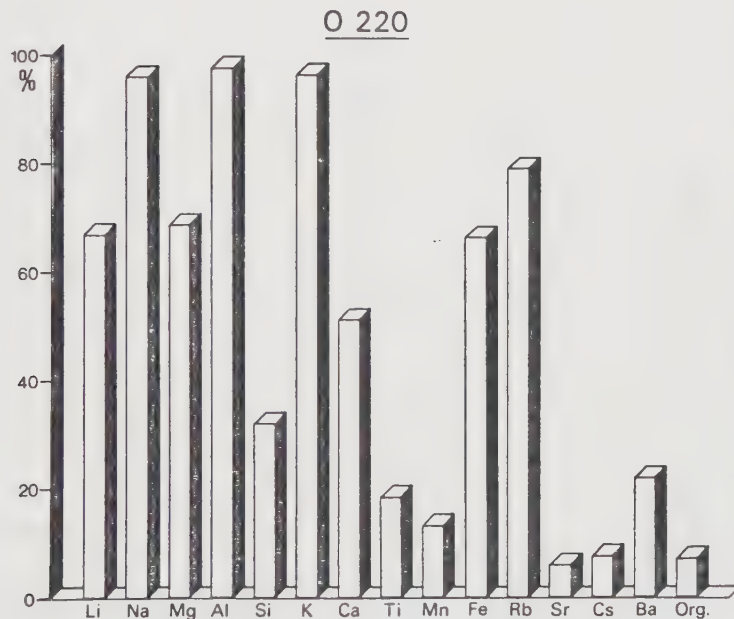


Abb. 14 O 220

In diesem Staub enthalten mehr als 50 % der Partikel die Elemente Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Fe und Rb. Die Elemente Na, Al und K sind sogar in fast allen Partikeln vorhanden. Si läßt sich in rund einem Drittel der Staubpartikel nachweisen. Die übrigen analysierten Elemente sind lediglich in weniger als 20 % der Feinstaubpartikel nachweisbar.

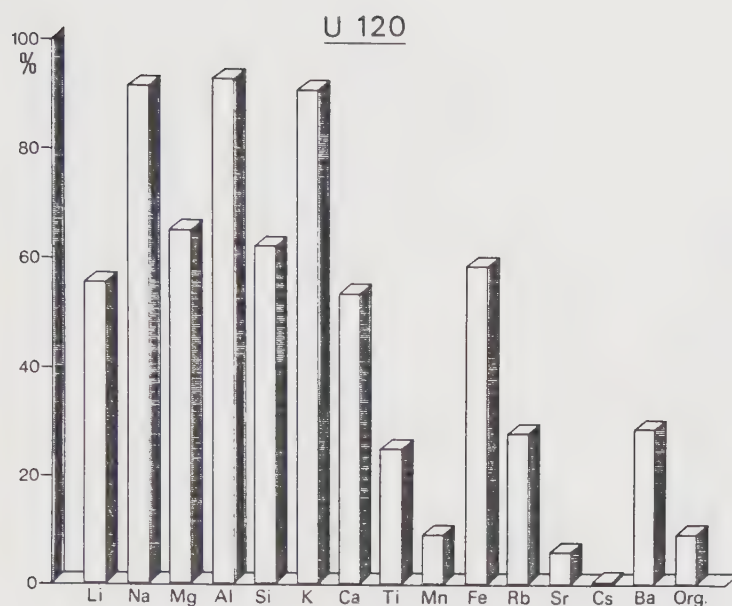


Abb. 15 U 120

Neben dem häufigen Nachweis von Na, Al und K finden sich in mehr als der Hälfte der untersuchten Partikel Li, Mg, Si, Ca und Fe. Auffällig ist ein hoher Anteil von Partikeln mit "solitären" Si - Signalen (Quarz!). (siehe hierzu auch die Ergebnisse der Clusteranalyse in Tab. 55).

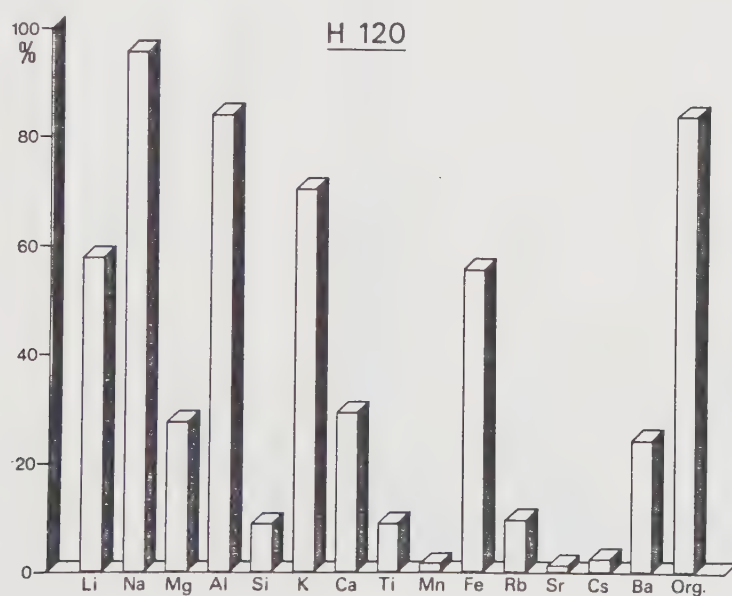


Abb. 16 H 120

Diese Probe ist gekennzeichnet durch einen hohen Anteil an Na und Al - haltigen sowie "organischen" Partikeln. Li, K und Fe sind in etwa 60 - 70% der Partikel vertreten. Mg, Ca und Ba treten in rund einem Drittel der Partikel auf.

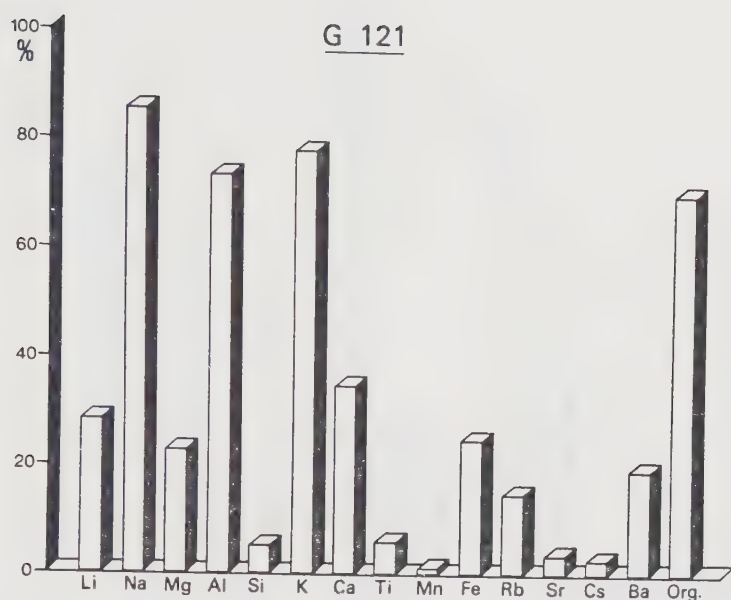


Abb. 17 G 121

neben einem hohen Anteil an Na, Al, und K - haltigen Partikeln bez. Partikeln mit organischen Bestandteilen finden sich in rund einem Drittel der Partikel Li, Mg, Ca, Fe und Ba.

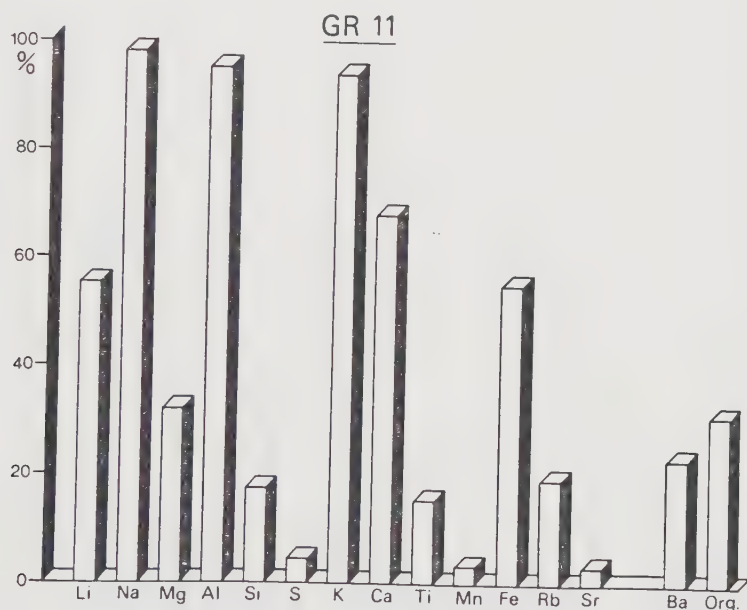


Abb. 18 GR 11

Ein hoher Anteil an Na, Al und K - haltigen Partikeln verbindet sich mit einer überdurchschnittlichen Häufigkeit von Li, Ca und Fe - haltigen Partikeln.

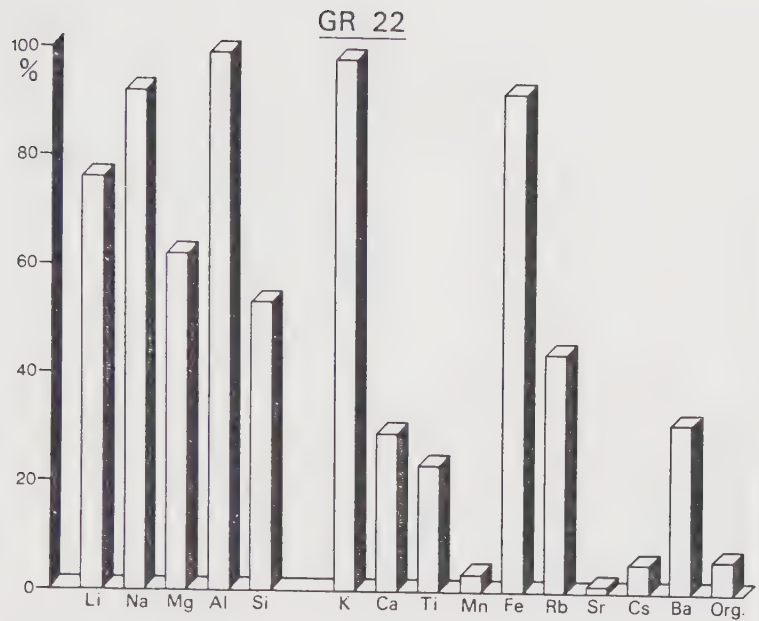


Abb. 19 GR 22

Zu den sehr häufig vertretenen Elementen gehören in dieser Staubprobe Na, Al, K und Fe. Zu einer zweiten Gruppe von Elementen gehören Li, Mg, Si und Rb, die in rund der Hälfte der untersuchten Partikel nachgewiesen wurden. In rund einem Drittel der Partikel finden sich Ca, Ti und Ba.

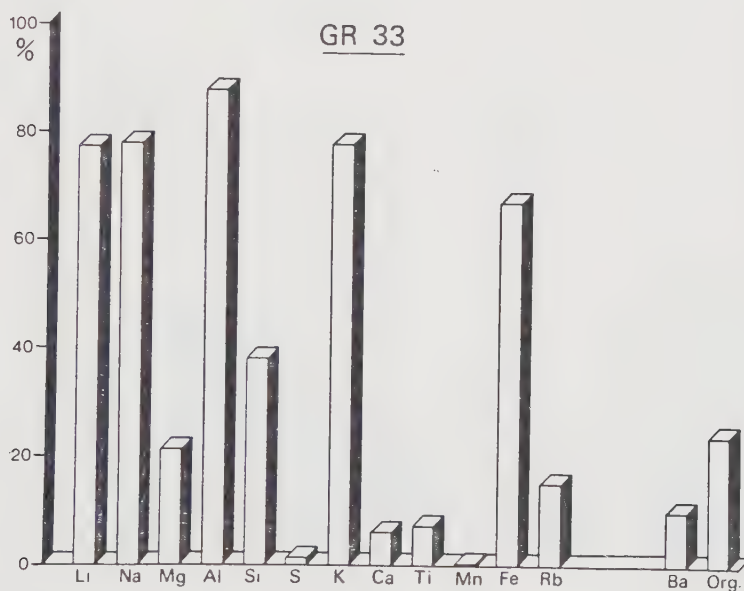


Abb. 20 GR 33

In dieser Probe treten die nachgewiesenen Elemente in zwei Gruppen auf. Die weitaus häufigste Partikelgruppe enthält Li, Na, Al, K und Fe. Eine weitere Partikelgruppe ist durch die Elemente Mg, Si, Ba zusammen mit organischen Bestandteilen gekennzeichnet (20 - 40 % der untersuchten Staubbpartikel).

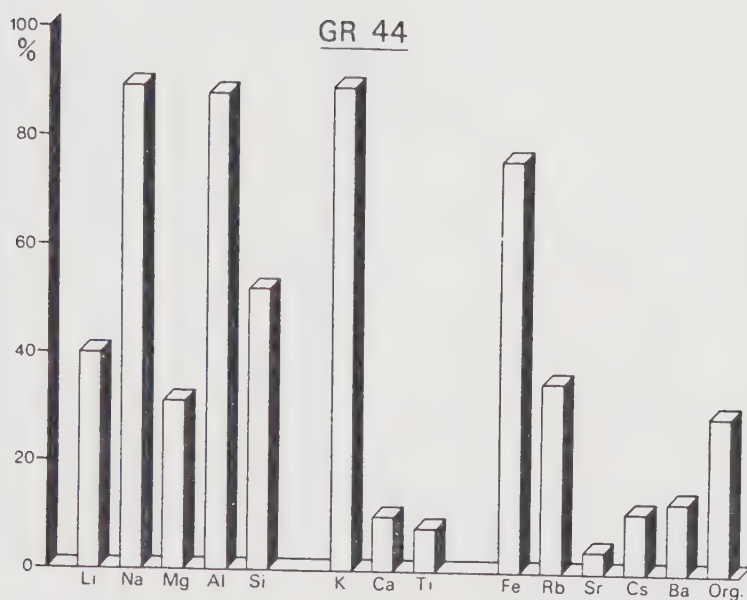


Abb. 21 GR 44

Ähnliches Bild wie bei Probe GR 33. Bei etwa der Hälfte der Partikel tritt zusätzlich Si auf. In 20 - 40 % der untersuchten Partikel finden sich Li, Mg, Rb und organische Bestandteile.

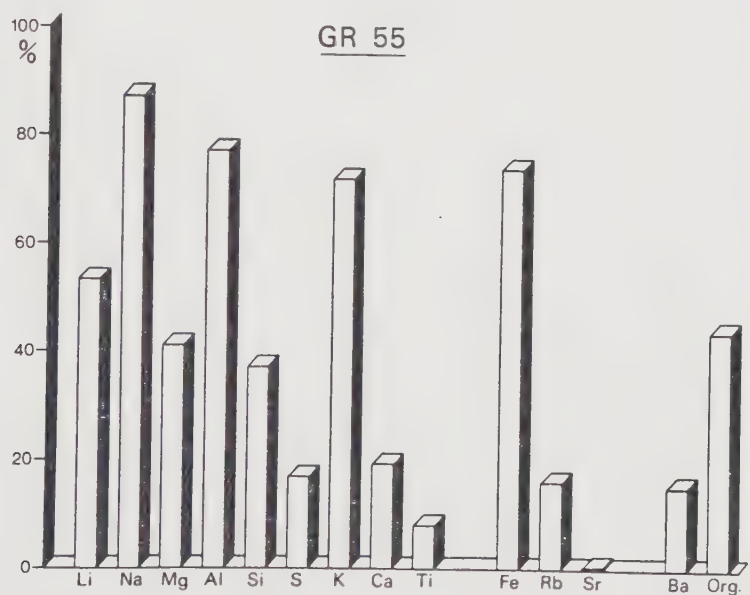


Abb. 22 GR 55

Hier lassen sich die nachgewiesenen Elemente in drei Gruppen zusammenfassen. Die häufigste Partikelgruppe enthält Na, Al, K und Fe. In mittlerer Häufigkeit finden sich Li, Mg, Si und organische Bestandteile. Eine kleinere Partikelgruppe (10 - 20%) enthält Ca, Ti, Rb, Ba und S.

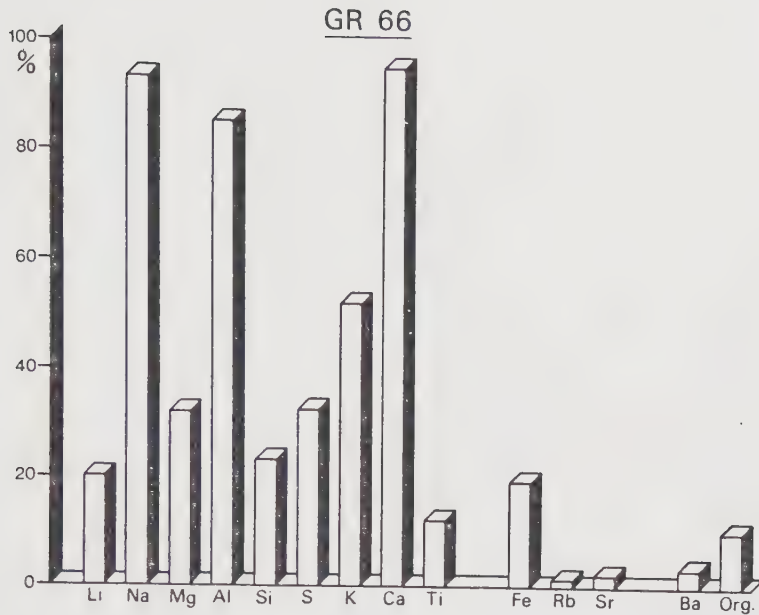


Abb. GR 66

Diese Stauprobe ist als einzige durch einen besonders hohen Anteil an Ca (mehr als 90% der Partikel) gekennzeichnet. Darüberhinaus enthält etwa ein Drittel der Partikel das Element S.

Abb. 24 gibt die Häufigkeitsverteilung für den Nachweis der einzelnen Elementionen im Gesamtkollektiv der 11 untersuchten Stauproben zusammen mit der Spannweite (niedrigste / höchste Häufigkeit) wieder. Unterteilt man die Stauproben nach Abbaugebiet (franz.- / Ruhrzechen), so ergeben sich nach Abb. 25a und 25b keine signifikanten Unterschiede in der Nachweishäufigkeit der einzelnen Elemente.

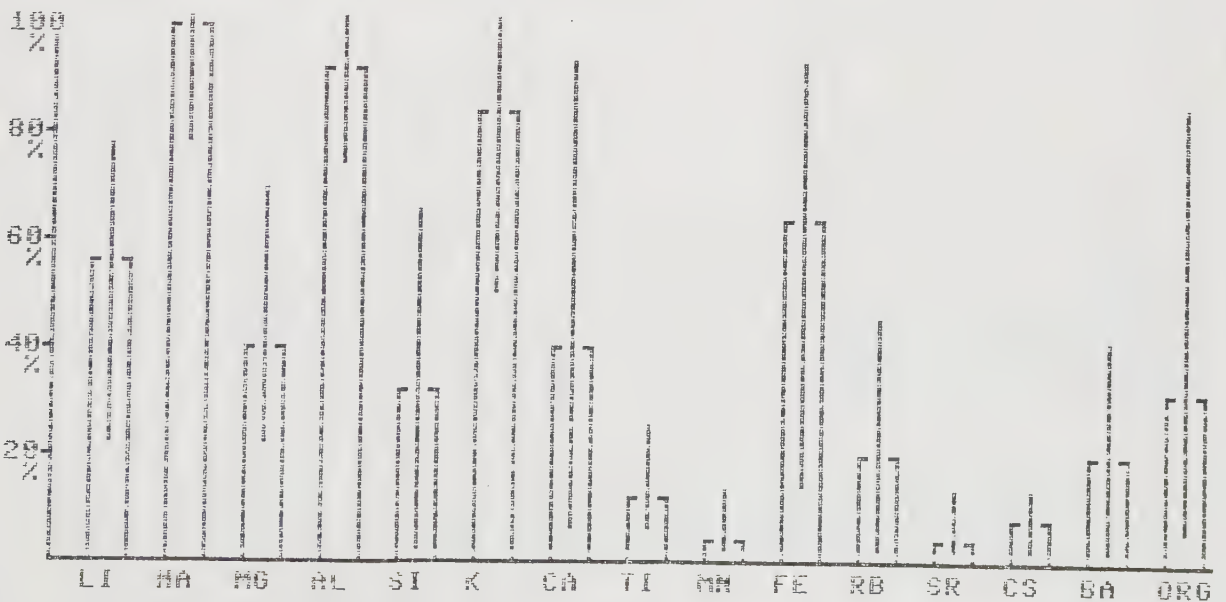


Abb. 24 Mittelwertnhistogramm der Nachweishäufigkeit (Angabe in %) und Spannweite der analysierten Elemente in den 11 untersuchten Feinstaubproben der deutschen- und französischen Zechen

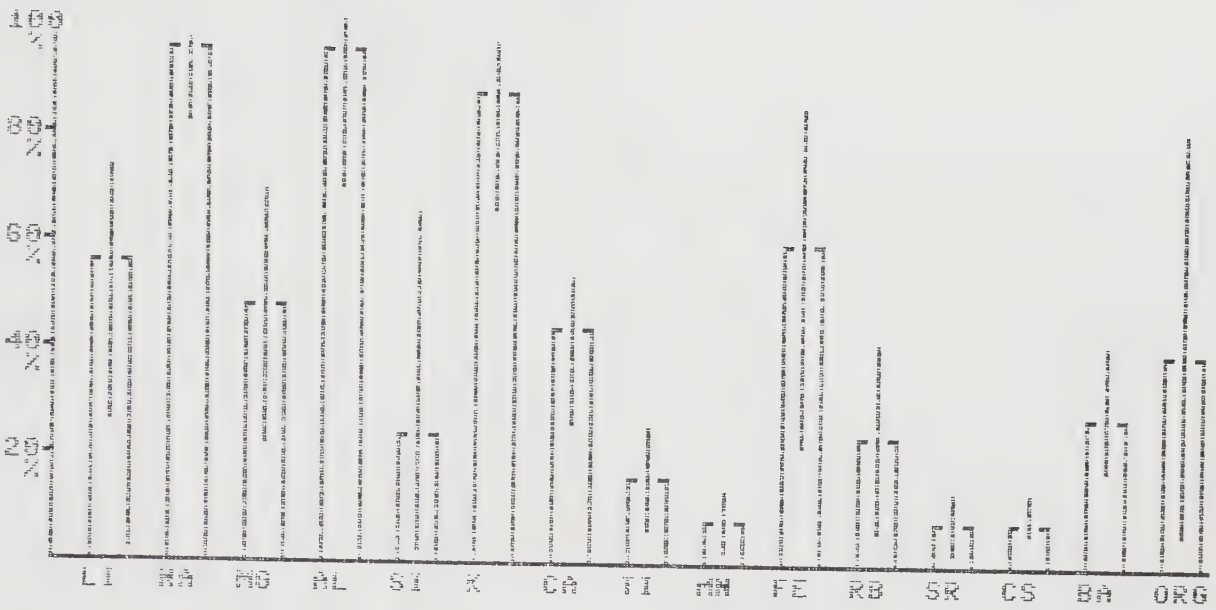


Abb. 25 a Mittelwerthistogramm der Nachweishäufigkeit (Angabe in %) und Spannweite der analysierten Elemente in den 5 untersuchten Feinstaubproben des Ruhrreviers

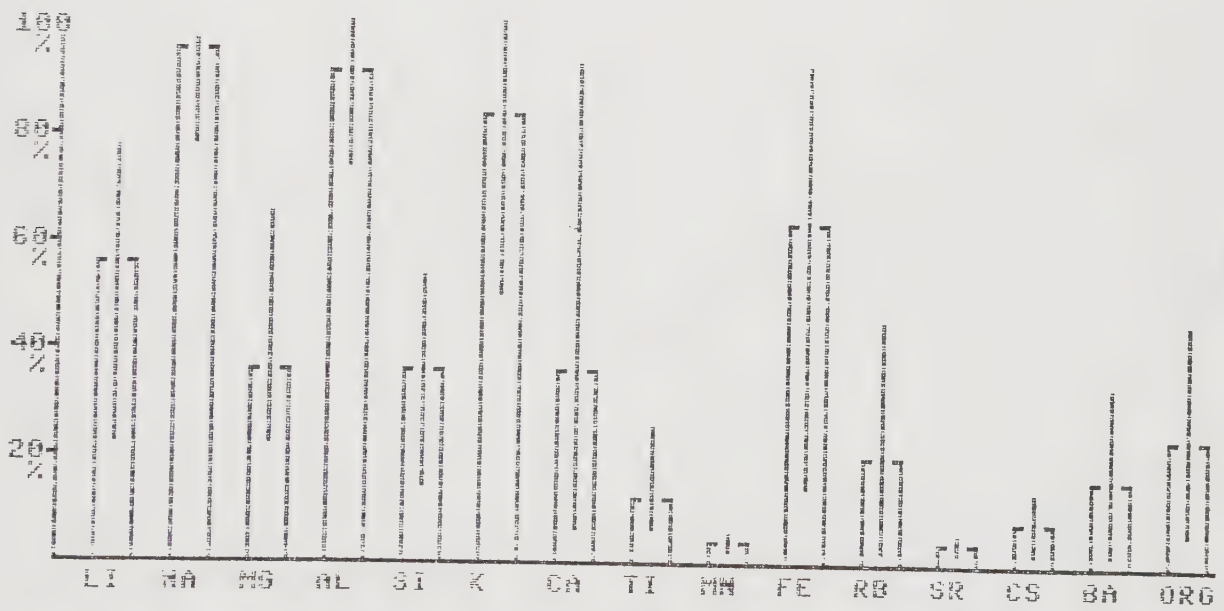


Abb. 25 b Mittelwerthistogramm der Nachweishäufigkeit (Angabe in %) und Spannweite der analysierten Elemente in den 6 untersuchten Feinstaubproben der französischen Kohlereviere

4.3 Korrelation der mittels LAMMA - Analyse gewonnenen Elementverteilungshistogramme mit Referenzdaten

4.3.1 Korrelation mit mineralogischen Daten

Staub	IR - Mineralanalyse		röntgenographische Mineralanalyse			L A M M A Analyse Nachweis Häufigkeit		
	Asche	Quarz	P K E Mineral	Quarz Gew. %	Calcit Gew. %	Si-haltige Partikel	Ca-haltige Matrix	org. Matrix
	A	B	C	D	E	F	G	H
C 421	23.5	2.8	24.3	2.6	0.2	15.6	42.8	34.2
O 220	53.8	7.0	58.4	7.6	0.1	32.0	51.2	7.0
U 120	47.7	7.3	52.2	8.6	0.1	62.2	53.6	9.0
H 120	6.5	0.3	7.0	0.1	0.0	8.0	20.2	84.2
G 121	10.2	1.1	10.7	0.9	0.0	5.2	34.6	66.3
GR 11	43.6	4.4	45.5	4.0	7.0	17.0	68.4	30.6
GR 22	77.8	9.9	84.5	10.0	0.3	53.0	28.8	6.2
GR 33	31.2	5.3	31.0	5.0	0.0	38.0	5.0	23.5
GR 44	34.6	4.1	37.0	4.0	0.0	52.4	10.4	29.2
GR 55	28.7	2.7	29.5	5.0	0.0	37.4	18.6	44.0
GR 66	31.8	1.4	36.5	5.0	11.0	23.2	94.8	9.5
Korrelationskoeffizienten (r) der Korrelationen zwischen:								
A / F r = 0.67 B / H r = -0.75 D / F r = 0.81								
A / H r = -0.83 C / F r = 0.68 D / H r = -0.87								
B / F r = 0.75 C / H r = -0.83 E / C r = 0.82								

Tab. 26 Zusammenstellung vergleichbarer Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Mineralanalyse (Ascheanteil, Quarzgehalt), der röntgenographischen Mineralanalyse (P K E - Mineralsubstanz, Quarzgehalt und Calcitanteil) und der LAMMA - Analyse (Si - haltige, Ca - haltige und Kohlenhaltige Partikel), sowie Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen den beiden Arten der Mineralanalyse und der LAMMA - Analyse

Auf Grund des "Einzelpartikelansatzes" des LAMMA - Verfahrens und der Art der Analyse lassen sich die hier gewonnenen Daten nur bedingt mit den Ergebnissen "klassischer" mineralogischer Analyseverfahren vergleichen. Dennoch besteht natürlich die Möglichkeit, gewisse Globalparameter (z.B. Häufigkeit organischer Partikel - Ascheanteil oder Häufigkeit Si - haltiger Partikel - Quarzgehalt) auf Konsistenz oder Inkonsistenz der mit den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen. Dies ist, soweit Referenzdaten zur Verfügung standen, für einzelne der hier relevanten Parameter geschehen.

Verglichen wurden die Ergebnisse der infrarotspektroskopischen Mineralanalyse (Ascheanteil, Quarzgehalt) und Ergebnisse der röntgenographischen Mineralanalyse (PKE - Mineralgehalt, Quarzgehalt) mit den LAMMA - Daten in Bezug auf die Häufigkeit Si - haltiger Partikel, Ca - haltiger Partikel bez. Partikel mit organischen Substanzanteilen (siehe Tab. 26).

Zwischen dem mineralogisch bestimmten Quarzgehalt und der Häufigkeit von Partikeln mit Si - Nachweis bei der LAMMA - Analyse fand sich eine Korrelation von $r = 0.75$ (IR - Spektroskopie) bzw. $r = 0.81$ (röntgenographische Analyse). Dies spricht dafür, daß mit dem Si - Nachweis in der LAMMA - Analyse erwartungsgemäß nicht nur Quarz sondern auch quarzgebundenes Si (Silikate) erfasst werden. Eine recht gute negative Korrelation ($r = -0.83$ bei beiden Analyseverfahren) fand sich zwischen dem Asche- bez. P K E - Mineralanteil und dem Anteil der mittels LAMMA ermittelten Häufigkeit "organischer" Partikel (Kontlepartikel). Eine mit $r = 0.82$ recht gute positive Korrelation fand sich zwischen dem mineralogischen Calcit - Anteil und der Nachweishäufigkeit Ca - haltiger Partikel.

4.3.2 Korrelation mit toxikologischen Ergebnissen

Im Folgenden soll geprüft werden, ob zwischen der Häufigkeit des Vorkommens einzelner chem. Elemente und der Toxizität einer Staubprobe deutliche Zusammenhänge bestehen. Hierzu wurden die Werte der Zytotoxizität und der QTAPM (siehe 3.3.1 u. 3.3.2) mit der Nachweishäufigkeit für einzelne Elemente korreliert. Dabei wurden Staubproben aus den beiden Abbaugebieten (deutsche und französische Zechen) getrennt betrachtet.

Die Korrelationen sind in Tab. 27 zusammengestellt. Die danach folgenden Abbildungen 28 - 37 geben Einzelkorrelationen graphisch zwischen den Toxizitätsdaten und den Nachweishäufigkeiten einzelner Elementen wieder.

Element	MZ	Zytotoxizität der Stäube		Q T A P M der Stäube	
		Führzeichen	franz. Zeichen	Ruhrzeichen	franz. Zeichen
Li	7	0.166	0.646	-0.132	0.736 x
Na	23	-0.050	-0.030	-0.294	0.138
Mg	24	0.735	0.536	0.436	0.444
Al	27	0.462	0.619	0.174	0.870 x
Si	28	0.895 x	0.768 x	0.898 x	0.364
K	39	0.646	0.892 x	0.287	0.908 x
Ca	40	0.898 x	-0.620	0.636	-0.028
Ti	48	0.722	0.455	0.654	0.673
Mn	55	0.910 x		0.459	
Fe	56	0.053	0.887 x	-0.114	0.633
Pb	83	0.590	0.977 x	0.148	0.737
Sn	83	0.180	0.285	0.039	0.131
Cs	133	0.010	0.582	-0.069	0.134
Ba	138	-0.257	0.766	-0.069	0.838 x
Org.	61	-0.351	-0.093	-0.536	-0.329

Tab. 27 Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen der akuten Zytotoxizität (QT) bzw. chronischen Toxizität (QTAPM) und der Nachweishäufigkeit der einzelnen Elementionen in den analysierten Feinstaubproben aus den deutschen und französischen Kohlezechen.

x = Signifikanz p kleiner 0.05; MZ = Massenzahl des Hauptisotops

Bei der Betrachtung der Ergebnisse fällt zunächst auf, daß die Häufigkeit des Si - Nachweises gut mit der akuten Zytotoxizität der entsprechenden Staubprobe korreliert. Dies gilt für Stäube sowohl aus den deutschen ($r = 0.89$) als auch aus den französischen Abbaugebieten ($r = 0.77$). Auffällig ist jedoch, daß im Langzeitexperiment die QTAPM nur im Falle der Stäube aus dem Ruhrrevier mit der Häufigkeit des Si - Nachweises korreliert ($r = 0.90$), nicht dagegen im Falle der Stäube aus französischen Kohlegruppen ($r = 0.36$). Offensichtlich sind unterschiedliche Faktoren für die akute Zytotoxizität und die chronische Toxizität (QTAPM) verantwortlich.

Neben Si finden sich jedoch Elemente, deren Nachweishäufigkeit wesentlich deutlicher mit der Zytotoxizität korrelieren.

Besonders auffällig ist im Falle der Ruhrstäube die mit $r = 0.91$ hohe Korrelation zwischen der Häufigkeit Mn - haltiger Partikel und der Zytotoxizität. Die französischen Stäube enthielten nur in drei Proben

nachweisbare Mn - Anteile und konnten daher nicht bewertet werden.

Generellwert ist weiterhin die gegensätzliche Rolle des Ca, während im Falle der Stäube aus den Zechen des Ruhrreviers mit $r = 0.90$ eine deutlich positive Korrelation zur Zytotoxizität besteht, korreliert die Nachweisnautigkeit Ca - haltiger Partikel in Falle der Staubproben aus den französischen Zechen mit $r = -0.51$ negativ, d.h. Ca - haltige Partikel scheinen eine protektive Wirkung aufzuweisen.

Schließlich sei noch auf den Zusammenhang zwischen der Häufigkeit des Ba - Nachweises und der Histotoxizität (HTRM) im Falle der französischen Staubproben hingewiesen ($r = 0.84$).

Hinsichtlich der organischen Bestandteile (Kohle) in den einzelnen Staubproben ergibt sich folgendes: während die Nachweishäufigkeit "organischer" Partikel in den Proben C 421 - G 121 negativ mit der Zytotoxizität korreliert ($r = -0.95$), ließ sich bei den Proben BR 11 - BR 66 ein Zusammenhang weder mit der Zytotoxizität noch mit der Histotoxizität nachweisen.

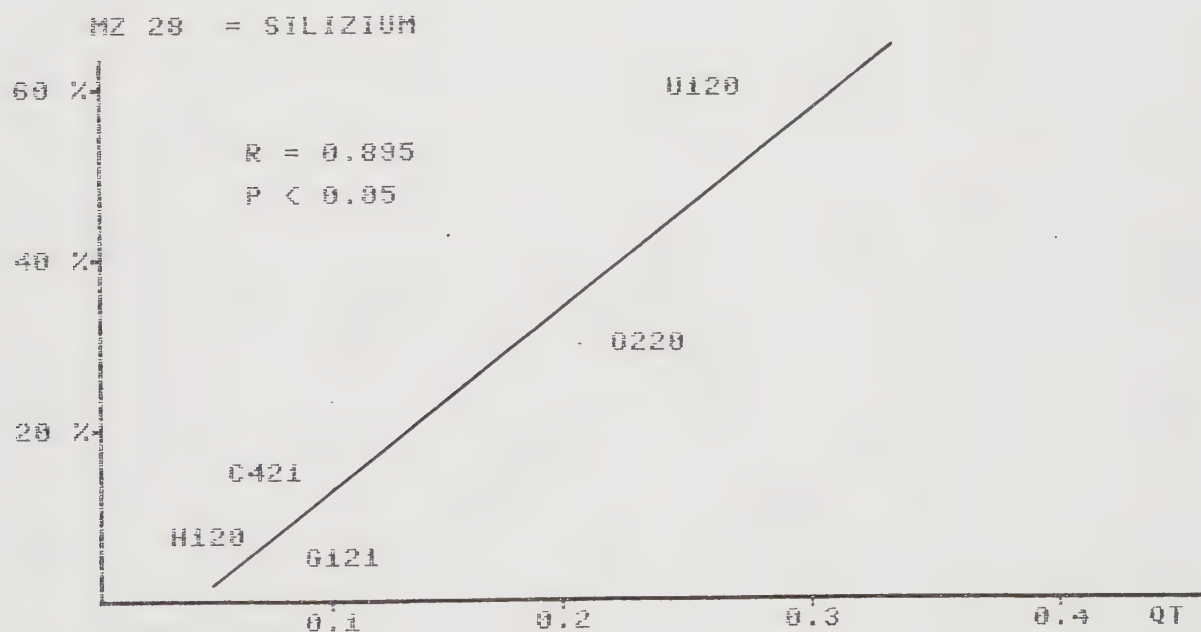


Abb. 28 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen (siehe 3.3.1) und der Häufigkeit des Vorkommens Si - haltiger Partikel (W) in kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers

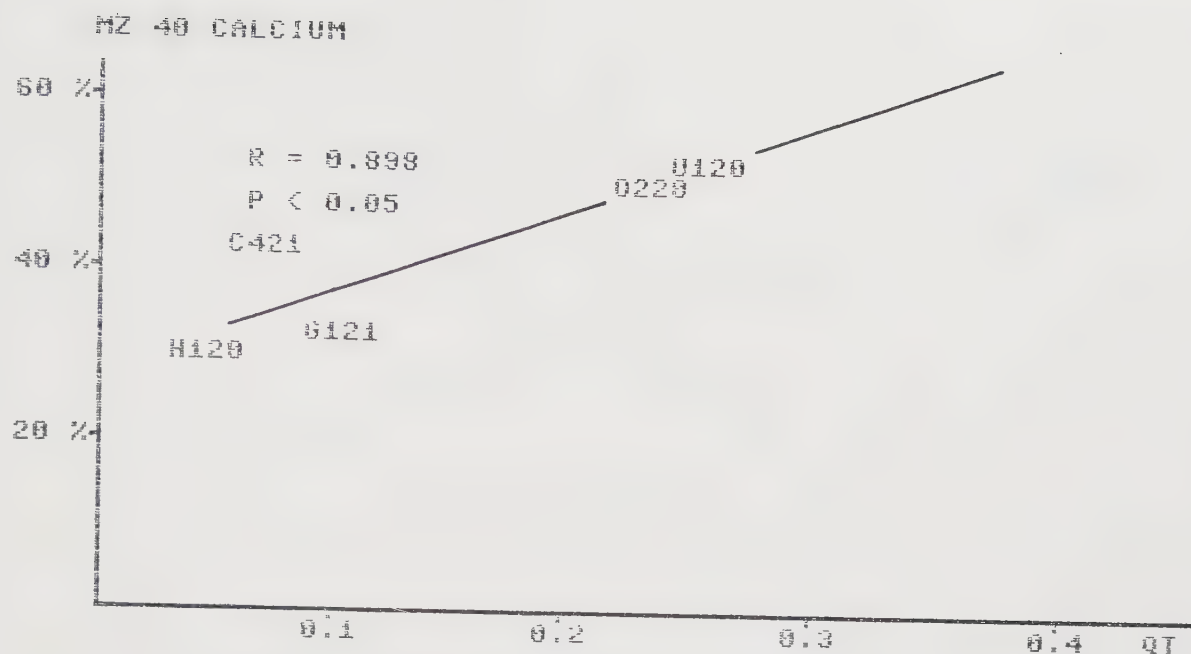


Abb. 29 Beziehung zwischen der quarzaquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens Ca - haltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Ruhrzechen.

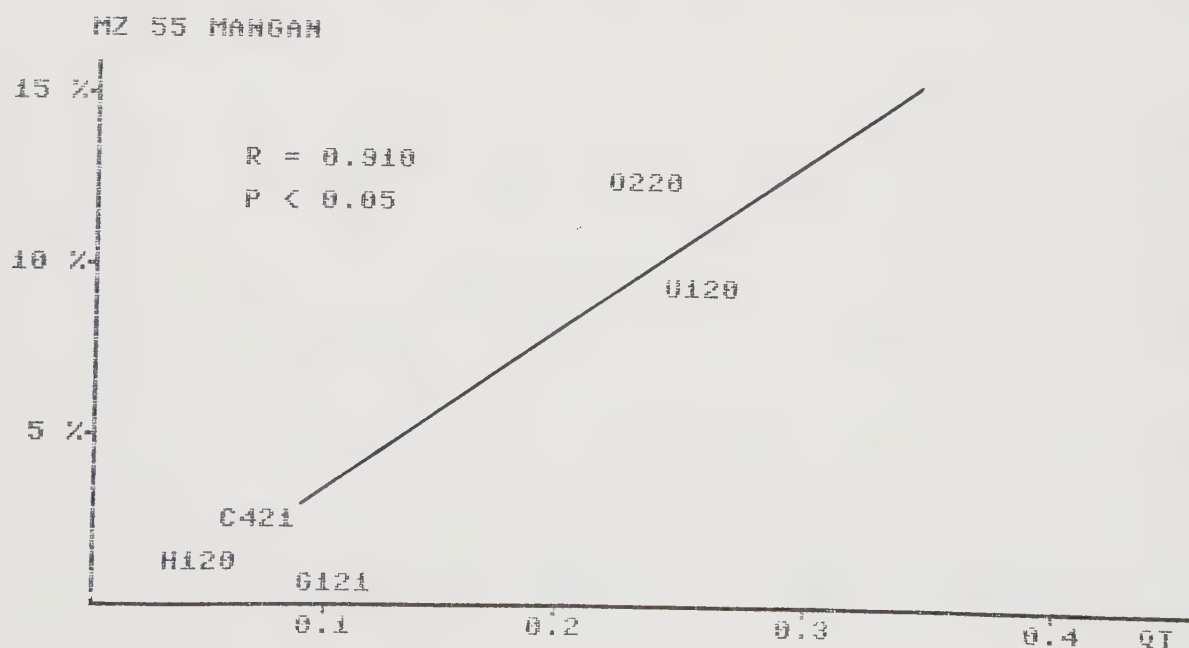


Abb. 30 Beziehung zwischen der quarzaquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens Mn - haltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Ruhrzechen.

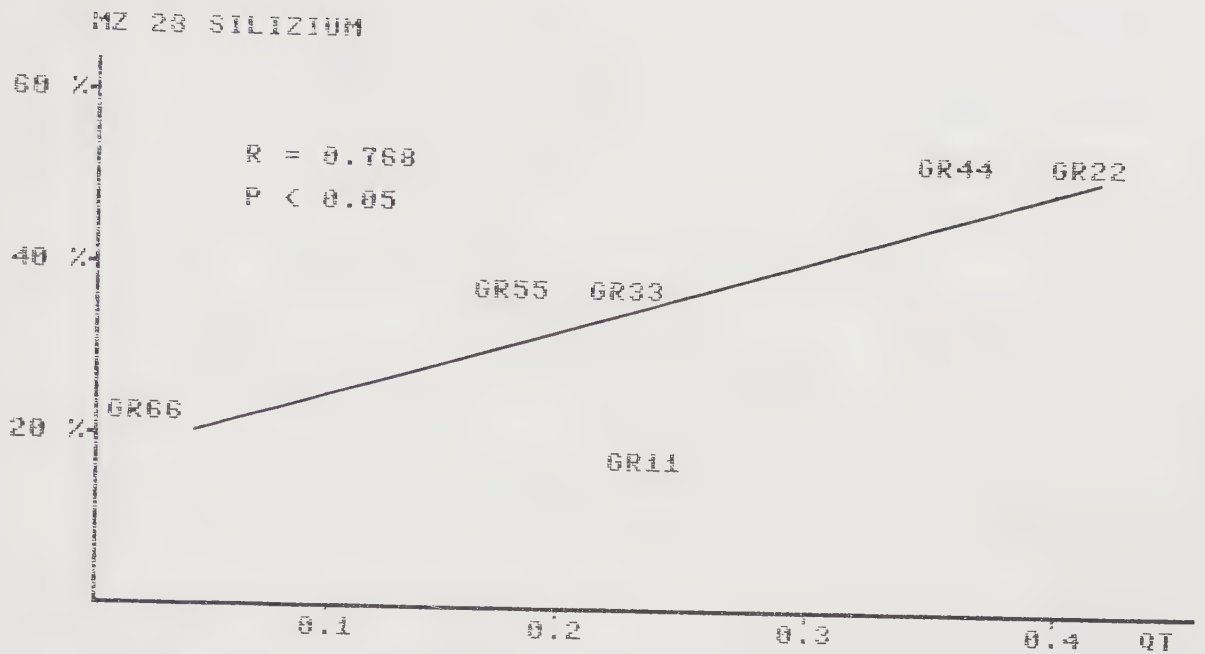


Abb. 31 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens Si - haltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

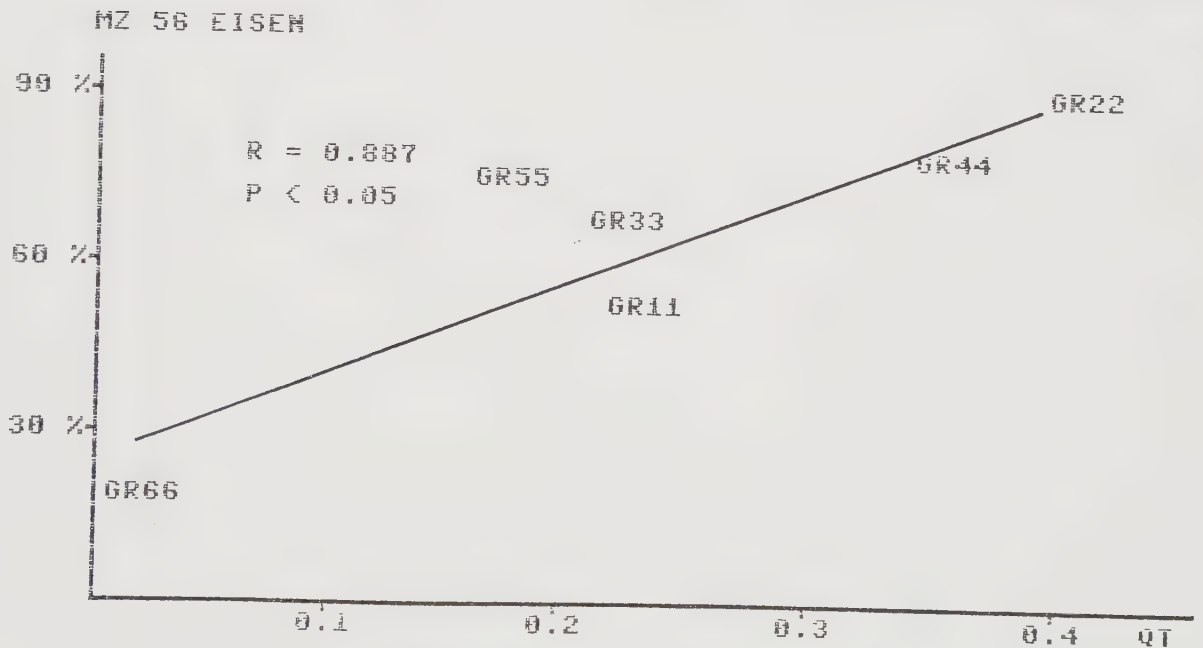


Abb. 32 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens Fe - haltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

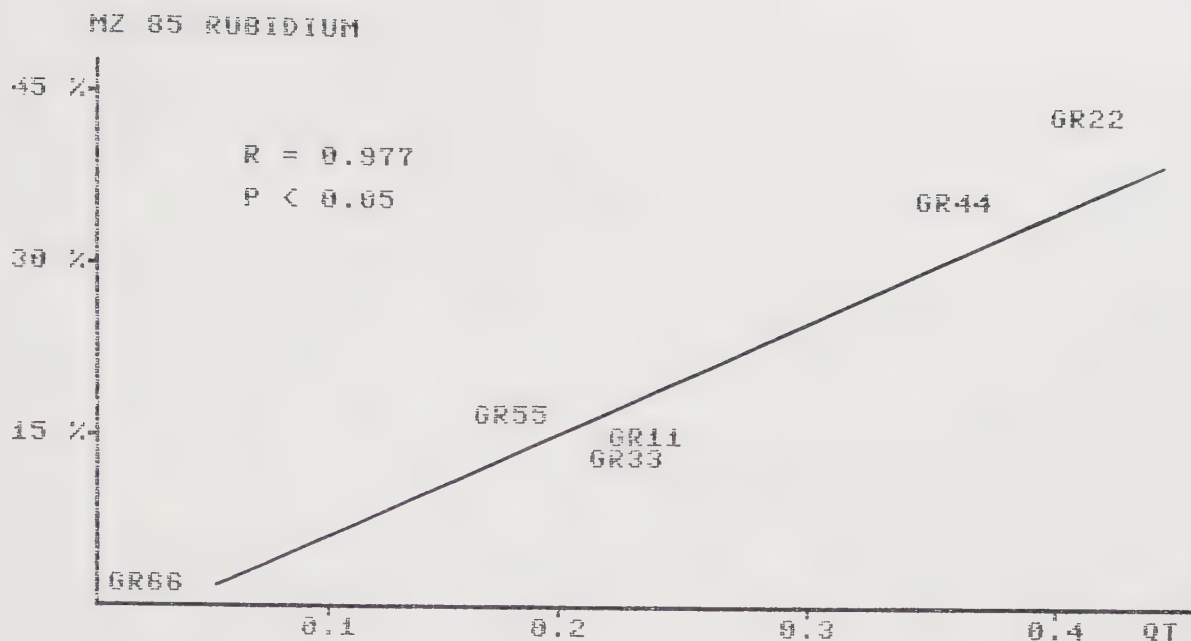


Abb. 33 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens Rb - haltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

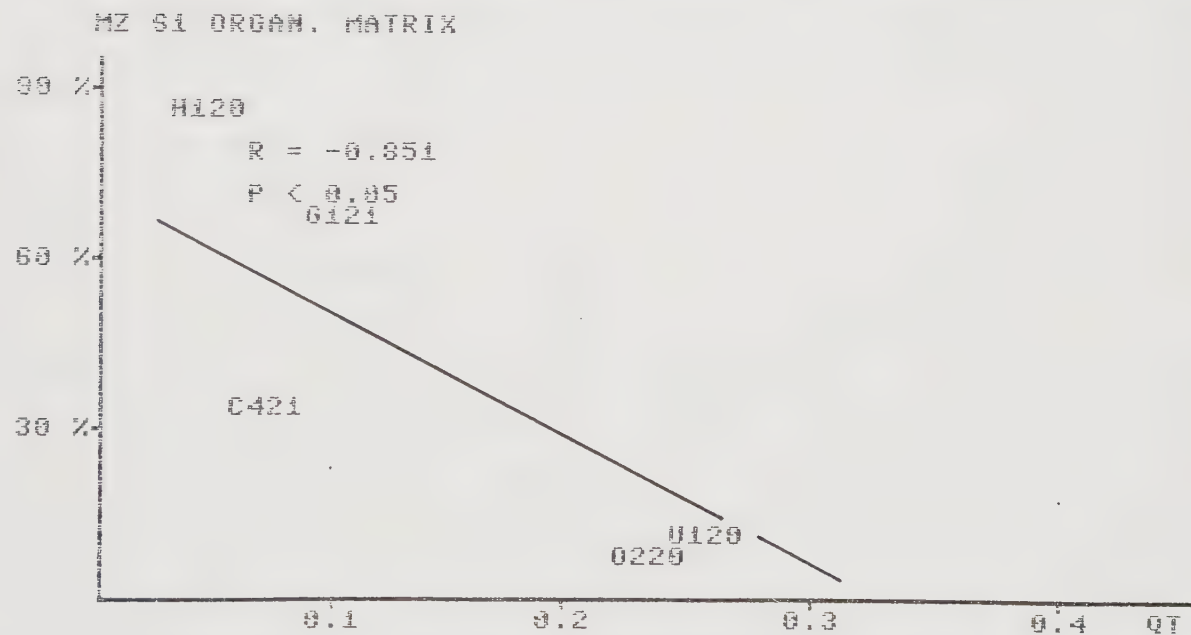


Abb. 34 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens kohlenstoffhaltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Ruhrzechen.

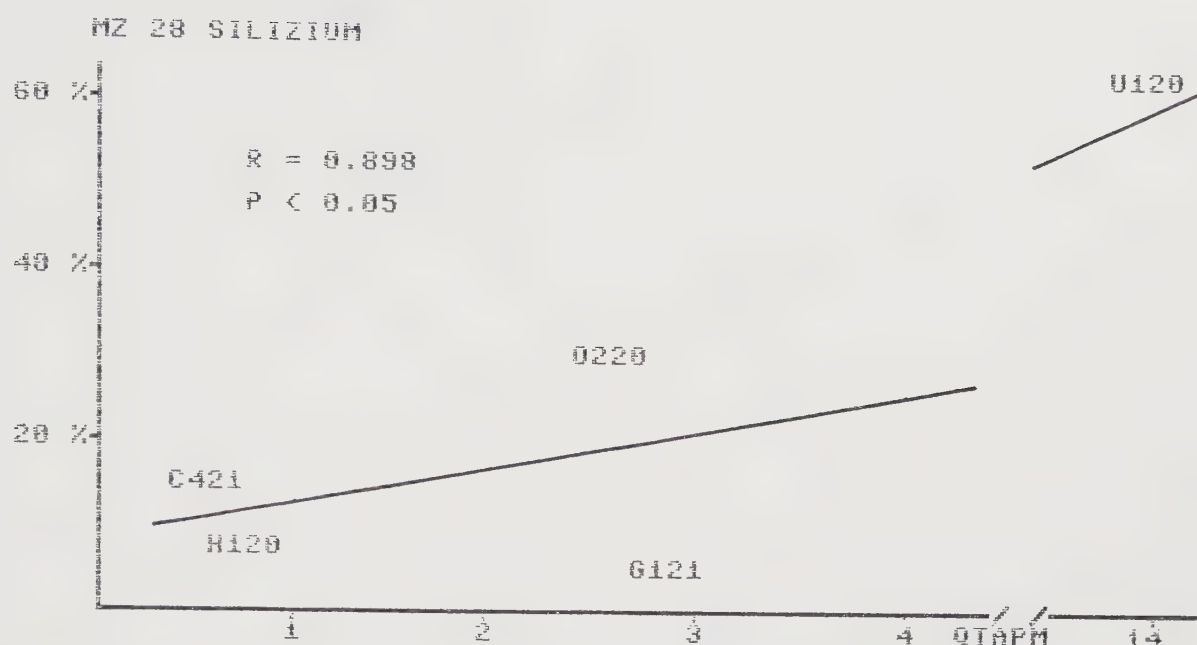


Abb. 35 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknotenschnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intraperitonealer Staubaoplikation (siehe 3.3.2), und der Häufigkeit des Vorkommens Si - haltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers

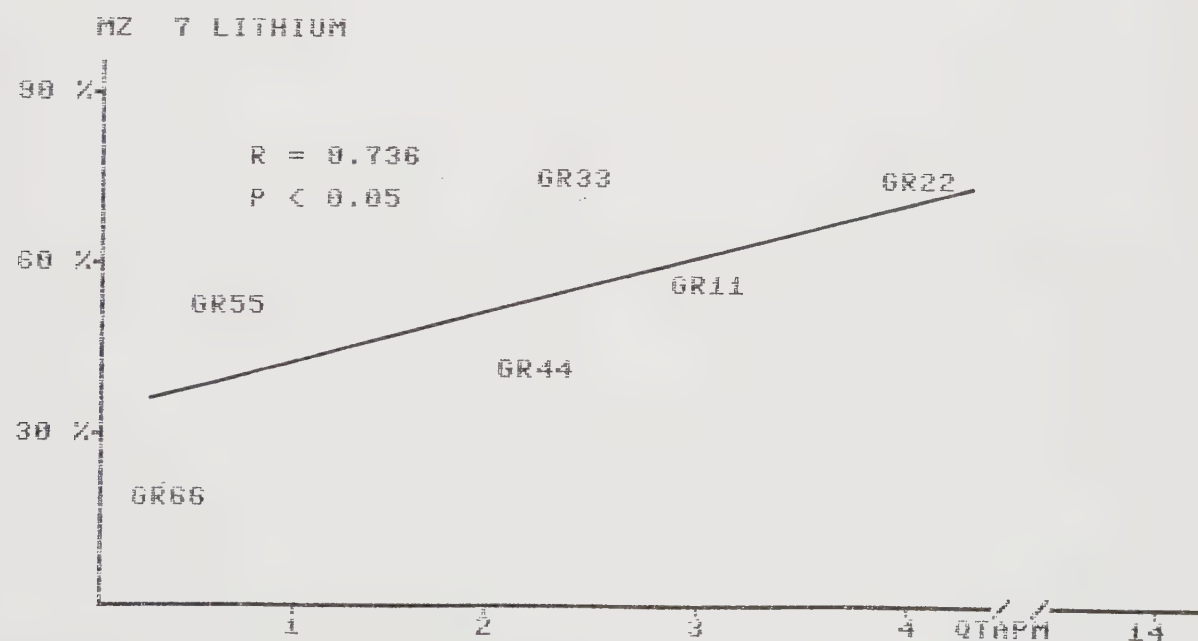


Abb. 36 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknotenschnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intraperitonealer Staubaoplikation, und der Häufigkeit des Vorkommens Li - haltiger Partikel (%) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

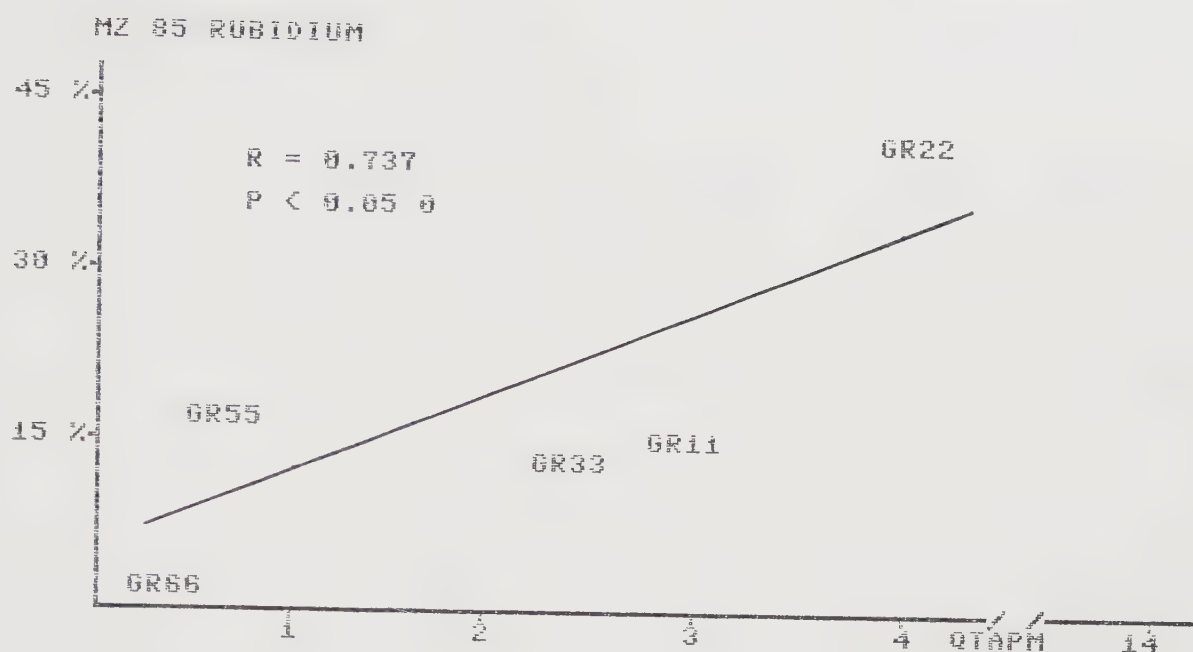


Abb. 37 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknotenschnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intraperitonealer Staubapplikation, und der Häufigkeit des Vorkommens Rb - haltiger Partikel im Kollektiv (%) der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

4.4 Clusteranalyse

4.4.1 Vorbemerkungen

Es wäre unreal zu erwarten, daß die Toxizität einer Mischstaubprobe durch ein einzelnes Element bzw. einzelne chem. Verbindungen dieses Elements bestimmt wird. Darauf deuten bekanntlich auch alle bisher gewonnenen Erkenntnisse über toxizitätsbestimmende Determinanten (z.B. Quarz) in grubenechten Feinstäuben hin. Es muß vielmehr vermutet werden, daß eine komplexere Parametervielfalt mit bisher noch unbekannten Determinanten das Ausmaß der akuten Zytotoxizität bzw. chron. Histotoxizität bestimmt.

Das häufig gemeinsame Auftreten bestimmter Elemente in den Massenspektren der LAMMA - Analyse legt es nahe, die Partikel einer Staubprobe nach dem Auftreten bestimmter typischer Signalmuster (Cluster) zu klassifizieren.

Es wurde kein Versuch unternommen, bei der Zusammenstellung bestimmter Elementationen zu einer Clusterkombination Querverbindungen zu bestimmten Mineralbestandteilen herzustellen. Die Clusterdefinition erfolgte rein nach statistischen Kriterien (nach der Häufigkeit des gemeinsamen Auftretens bestimmter Elementsignale im Massenspektrum). Eine Klassifizierung nach mineralogischen Gesichtspunkten verbot sich schon deshalb, da über die

mineralogische Homogenität bzw. Inhomogenität der einzelnen Partikel in grubenechten Feinstäuben so gut wie nichts bekannt ist. Es liegt allerdings die Vermutung nahe, daß die überwiegende Mehrzahl der einzelnen Staubpartikel mineralogisch heterogen aufgebaut ist.

Eine gewisse Sonderstellung bei der Clusterbildung wurde den Elementen Si und Li zugewiesen. Zunächst wurden Partikel, die ein ausschließliches oder quantitativ im LAMMA - Spektrum dominierendes Si - Signal ergaben (Quarz), als eigene Partikelklasse definiert. Dies ist naheliegend angesichts der zentralen Rolle, die dem Quarzbestandteil in Grubenfeinstäuben für deren Toxizität im allgemeinen zugewiesen wird. Alle übrigen Cluster wurden jeweils dahingehend unterteilt, ob sie

- a.) in Kombination mit Si
- b.) in Kombination mit Li
- c.) in Kombination mit Li und Si oder
- d.) ohne diese beiden Elemente

auftraten. Die Wahl dieses Rasters sollte es bei den späteren Korrelationen mit den experimentellen Toxizitätsdaten erleichtern, zwischen quarzgebundener- und nicht quarzgebundener Toxizität einerseits und auf die Quarztoxizität einwirkenden Modulatorfaktoren andererseits zu unterscheiden. Die Hervorhebung des Li als Einzeldeterminante in Kombination mit den verschiedenen Clustern geschah rein spekulativ. Zum einen erschien die verhältnismäßig hohe mittlere Häufigkeit des Li - Nachweises (39.9 % im gesamten Probenmaterial) und die recht erheblichen Unterschiede im Anteil Li - haltiger Partikel in den einzelnen Staubproben (Probe GR 66 9 %; Probe H 120 60 %) auffällig, zum anderen gilt Li in biologischen Systemen als höchst aktives, mit Na konkurrierendes Elemention.

Ähnliche Überlegungen standen hinter der Klassenbildung für die sehr selten vorkommenden Be - oder Zr - haltigen Partikel. Es sollte hiermit versucht werden, möglicherweise toxikologisch " heiße " Partikel mit geringer Häufigkeit zu erfassen.

4.4.2 Ergebnisse der Clusteranalyse

Die nachfolgenden Beispiele der Abb. 38 - 50 geben LAMMA - Spektren wieder, wie sie für die hier gewählten Element - Cluster charakteristisch sind. Dabei wurden die häufig auftretenden Elemente bzw. Elementkombinationen zwei Grundtypen zugeordnet.

Cluster I besteht aus Signalen der Elemente Na, Mg und/oder Al sowie K und/oder Ca.

Cluster II zeigt ein solitäres oder stark überwiegendes Ca - Signal.

Beide Grundtypen können in Kombination mit Signalen einzelner oder mehrerer Elemente auftreten. Typische Kombinationselemente sind Fe, Rb, Ba, Ti und Cu im Falle des Cluster I sowie Mg, Al und Fe beim Clustertyp II.

Alle diese Varianten der beiden Grundtypen sind noch einmal unterteilt je nach Auftreten der "Satelliten - Signale" der Elemente Li und Si.

Das Auftreten von Massensignalgruppen organischer Bruchstücke mit einer typischen periodischen Massenzahldifferenz von MZ 12 (z.B. Abb. 38 u. 49) solitär oder in Kombination mit Massensignalen anderer Elementionen resultiert aus reinen Kohlestoffpartikeln bzw. Partikeln mit hohem Kohleanteil. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde darauf verzichtet, zwischen kohlehaltigen- und kohlefreien Partikeln zu unterscheiden. Es wurden lediglich die "reinen" Kohlepartikel separat erfasst. Damit sollte ein Anhalt über den mit der LAMMA - Analyse erfassbaren Kohleanteil in den untersuchten Feinstaubproben gewonnen werden.

Die nachfolgenden Tabellen 52 - 63 enthalten die bei der Clusteranalyse gewonnenen Ergebnisse für die einzelnen Staubproben bzw. für die Gesamtuntersuchung aller 11 Proben (Tab. 52).

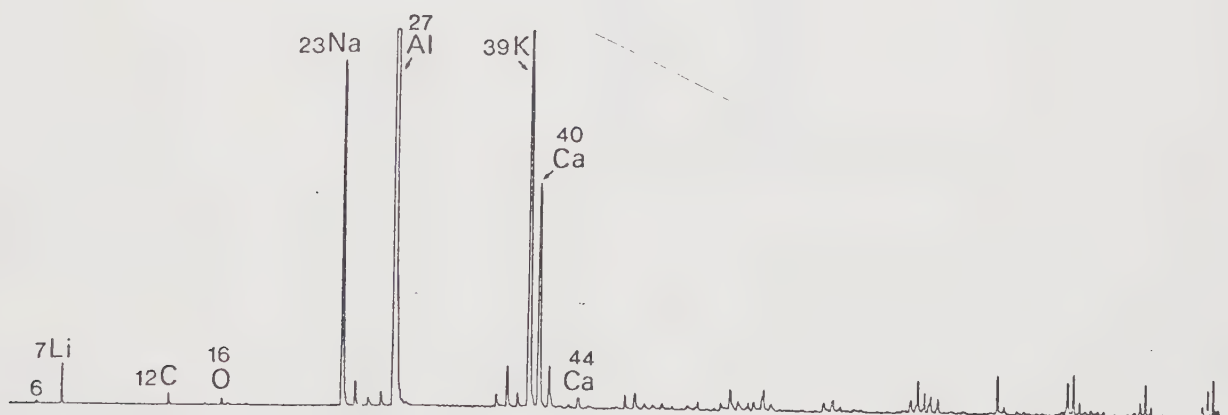


Abb. 38 Cluster I (Grundtyp)

Charakteristik: Gemeinsames Vorkommen der Elemente Na, K und Al.

Hinweis : Die Spektren des Cluster I weisen häufig zusätzlich kleine Massensignale der Elemente Ca und/oder Mg auf. Durch gelegentliche Überlagerungen der Signale durch organische Bruchstücke ist es bisweilen schwierig, das Massensignal 24 eindeutig dem Element Mg zuzuordnen.

Häufigkeit : 19,6% von 5500 analysierten Partikeln.

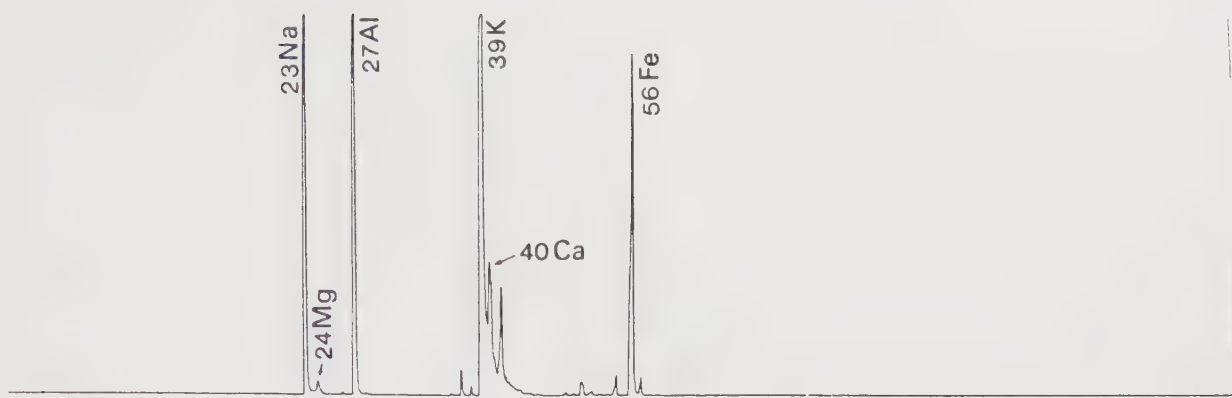


Abb. 39 Cluster I mit Eisen

Charakteristik: Deutliches Massensignal für Fe (MZ 54, 56, 57) zusammen mit den Massensignalen des Partikelgrundtyp Cluster 1.

Häufigkeit : 29.0% von 5500 analysierten Partikeln.

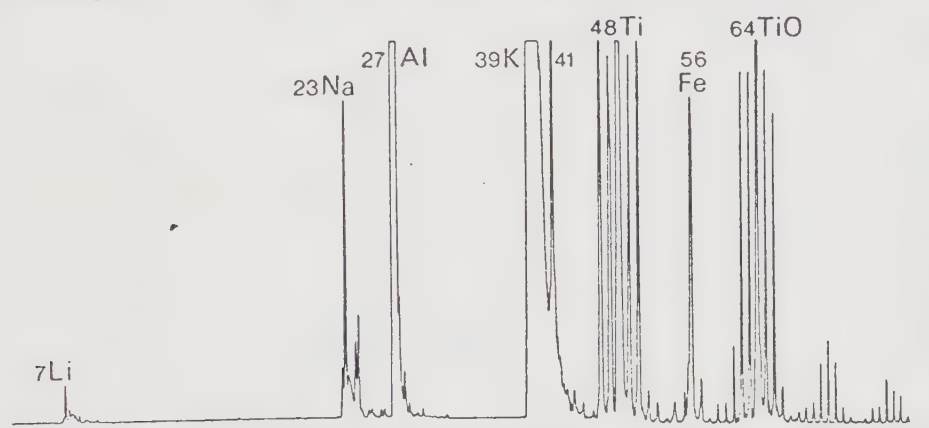


Abb. 40 Cluster I mit Titan und Eisen

Charakteristik: Gemeinsames Auftreten von Massensignalen der Elemente Ti und Fe zusammen mit den Elementen des Cluster I. Ein weiterer Partikeltyp setzt sich aus den Elementen des Grundtyps sowie Titan jedoch ohne Eisen zusammen.

Häufigkeit : ohne Fe 1.8%

mit Fe 8.4% von 5500 analysierten Partikeln.

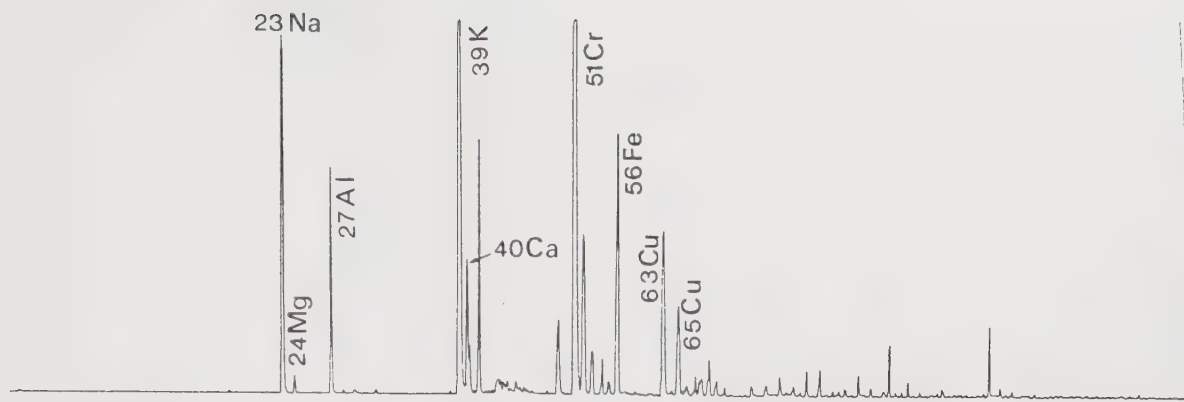


Abb. 41 Cluster I mit Kupfer

Charakteristik: Nachweis von Kupferionen in Partikeln des Grundtyps.

Hinweis : Die Präparation der Staubproben erfolgte auf Cu - Grids. Auf Grund der hohen Nachweisempfindlichkeit des LAMMA-Verfahrens ist nicht auszuschließen, daß Kupferionen aus dem Trägergrid nachgewiesen wurden.

Das abgebildete Spektrum zeigt einen Si - haltigen Partikel, der neben Cu auch Cr enthält. Der Ursprung des Chroms ist unter Umständen durch Maschinenabrieb zu erklären.

Häufigkeit : 1.0% von 5500 analysierten Partikeln.

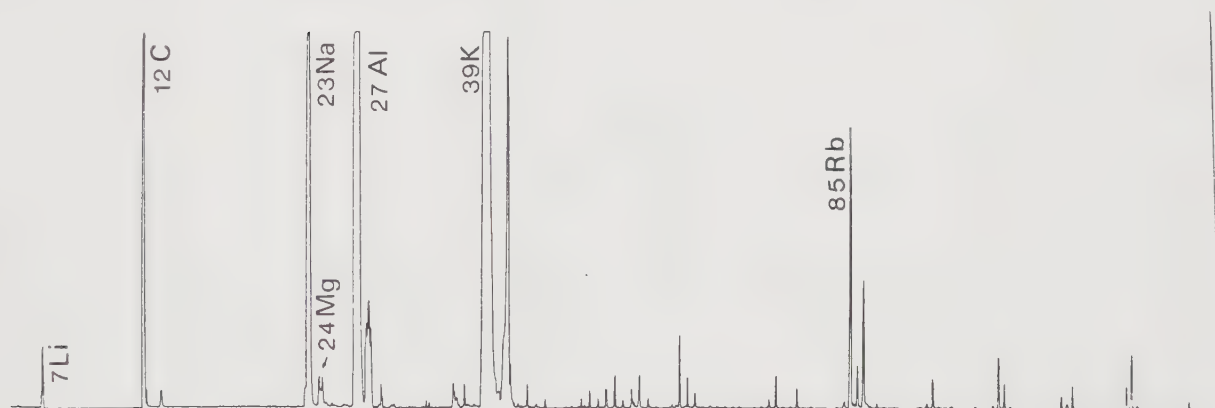


Abb. 42 Cluster I mit Eisen und Rubidium

Charakteristik: In diese Gruppe fallen Analyseergebnisse von Partikeln, die zusätzlich zu den bisher genannten Elementen auch Massensignale für Rb und/oder Sr aufweisen. Auf Grund der geringen Signalhöhen wurden diese Ionen den Spurenelementen zugeordnet.

Häufigkeit : 7.3% von 5500 analysierten Partikeln.

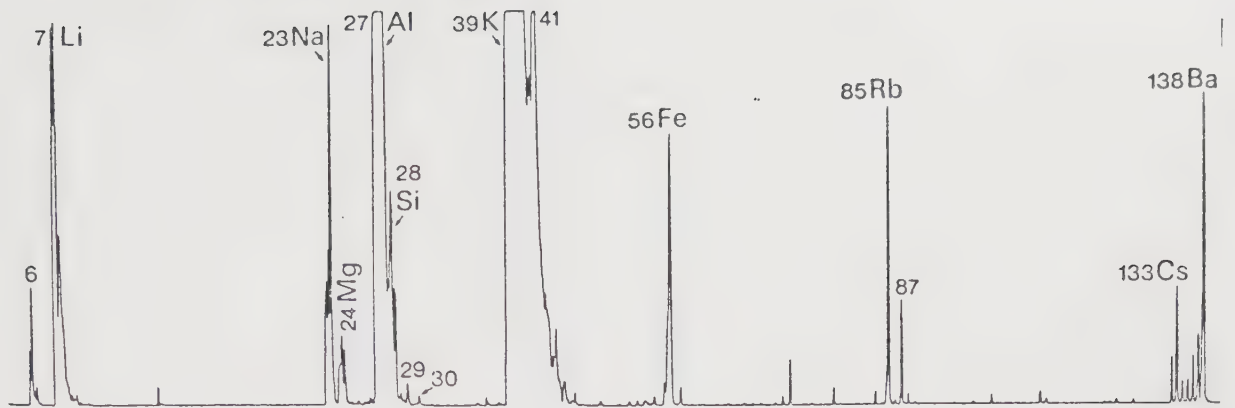


Abb. 43 Cluster I mit Eisen, Rubidium / Strontium und/oder Cäsium
 Charakteristik: In diese Gruppe fallen Analyseergebnisse von Partikeln, die zusätzlich zu den bisher genannten Elementen auch geringe Signale der Elemente Ba und/oder Cs aufweisen.

Hinweis : Das abgebildete LAMMA - Spektrum weist ungewöhnlich hohe Massensignale für Rb, Cs und Ba auf.

Häufigkeit : 14.9% von 5500 analysierten Partikeln.

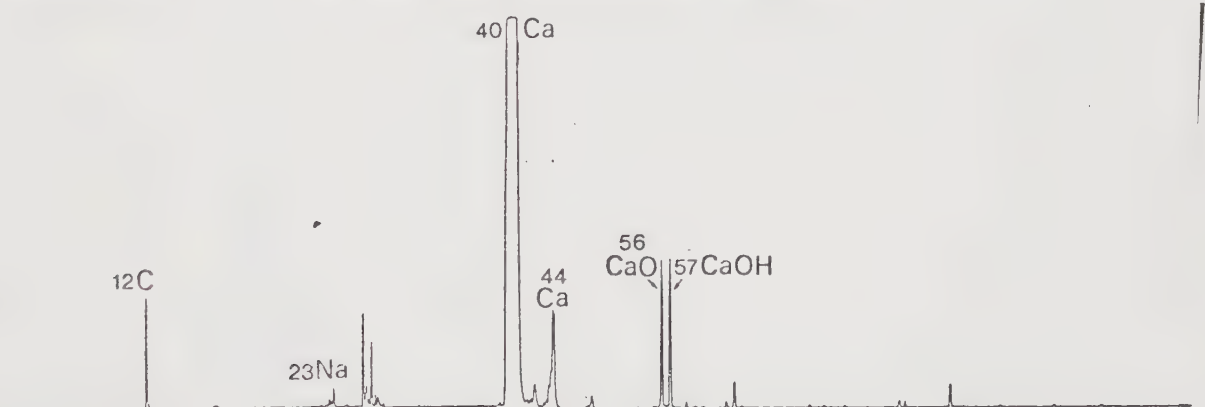


Abb. 44 Cluster II (Grundtyp)
 Charakteristik: Führendes Element ist Ca mit zusätzlichen Massensignalen von CaO^+ bez. CaOH^+ sowie gelegentlich weiteren Calciumverbindungen.

Häufigkeit : 1.9% von 5500 analysierten Partikeln weisen ausschließlich dieses Grundmuster auf.

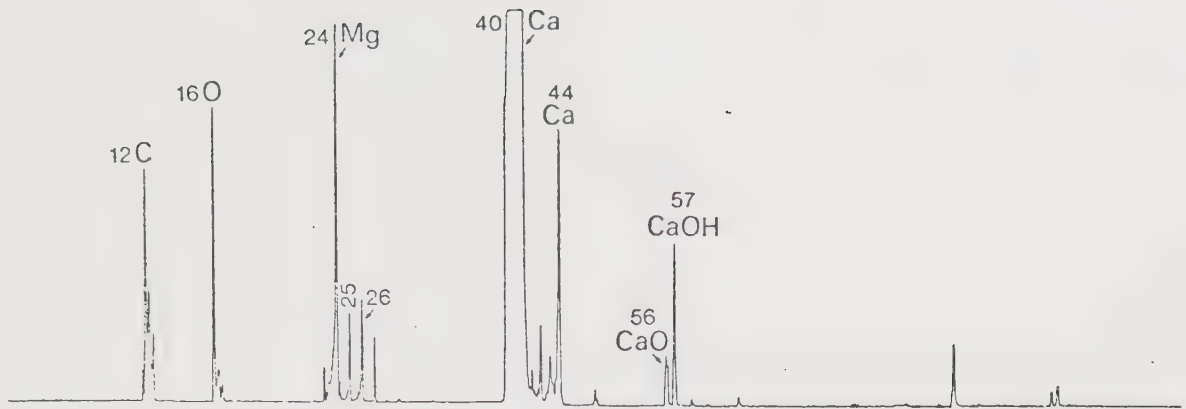


Abb. 45 Cluster II mit Magnesium

Charakteristik: Deutliches Massensignal für Mg zusammen mit den Ca-bezogenen Signalen des Grundtyps.

Hinweis : Vermutetes mineralogisches Korrelat: Dolomit.

Häufigkeit : 0.6% von 5500 analysierten Partikeln.

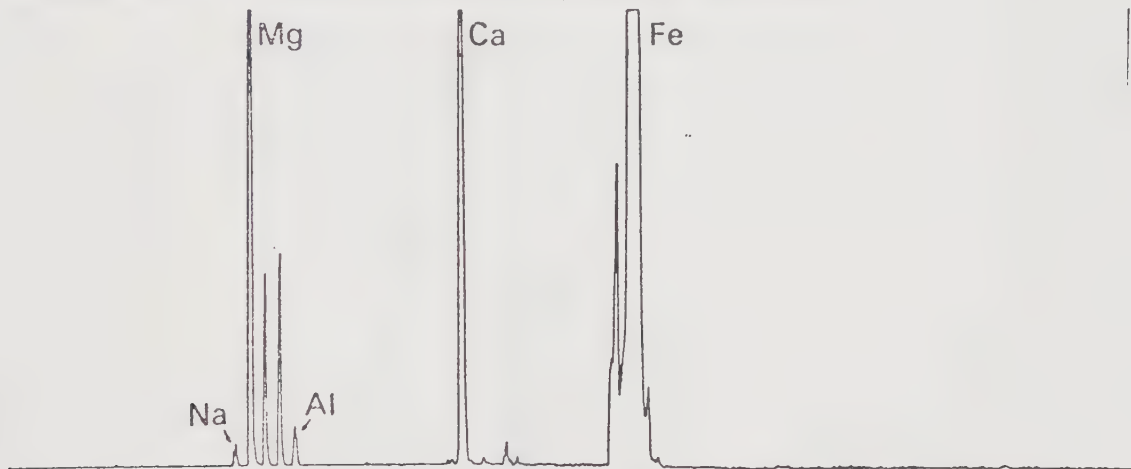


Abb. 46 Cluster II mit Magnesium und Eisen bez. Aluminium

Charakteristik: Gemeinsames Auftreten von Ca mit Mg und Fe bez. Al.

Hinweis : Vermutetes mineralogisches Korrelat: Ankerit.

Häufigkeit : mit Fe 1.7%

mit Al 5.3% von 5500 analysierten Partikeln.

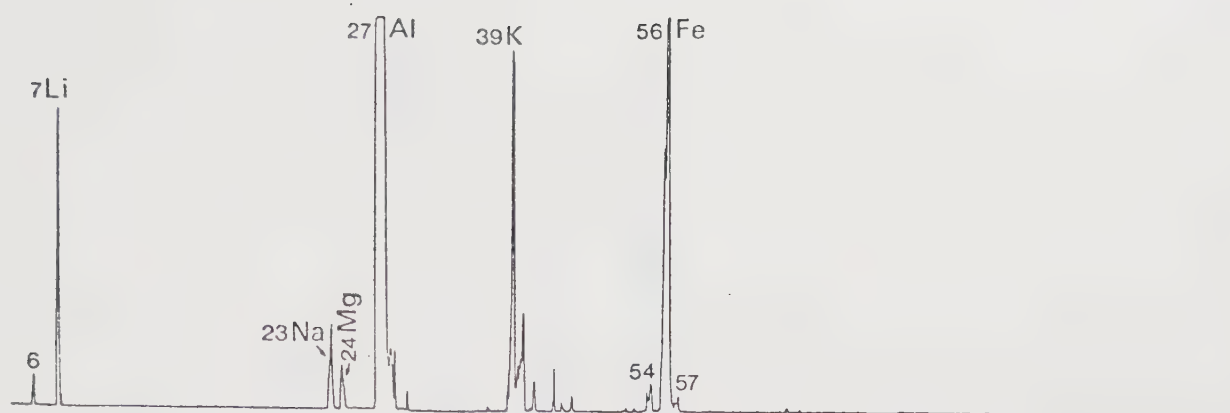


Abb. 47 Lithiumhaltige Partikel vom Grundtyp Cluster I

Charakteristik: Sämtliche bisher beschriebene Partikeltypen treten auch in Kombination mit Li auf. Charakteristisch ist ein deutliches Signal der Massenzahl 7 (und 6).

Hinweis : Das abgebildete Spektrum entspricht einem Partikel des Cluster I mit Fe und Ti sowie zusätzlich Li. (Siehe auch den Li - Nachweis in verschiedenen bereits oben gezeigten Meßspektren).

Häufigkeit : 50,7% von 5500 analysierten Partikeln.

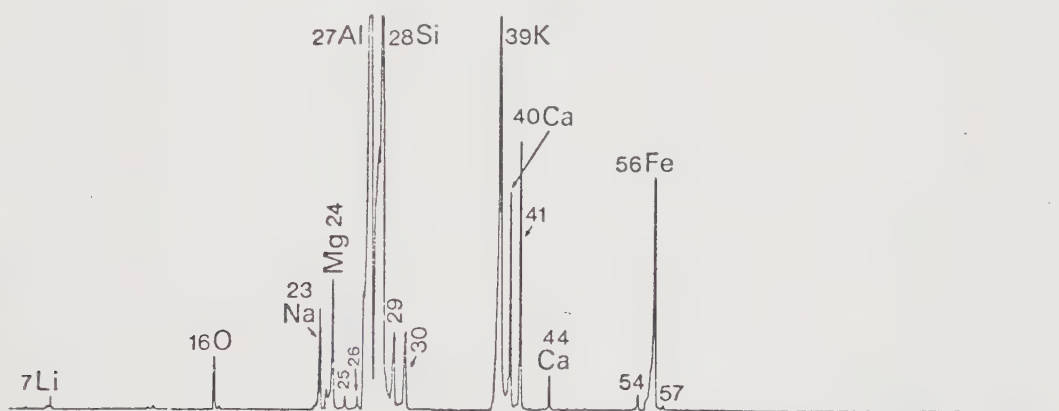


Abb. 48 Siliziumhaltige Partikel

Charakteristik: Alle Partikeltypen treten auch in Kombination mit Si - Signalen auf.

Hinweis : Es finden sich auch Partikel mit LAMMA - Spektren, die praktisch ausschließlich Si - Signale aufweisen. Das abgebildete Spektrum entspricht einem Si - haltigen Partikel vom Grundtyp Cluster I mit Fe.

Häufigkeit : nur Si - Signale 1,8%
abgebildeter Partikel 7,9%
Si - haltige Partikel 21,6% von 5500 analysierten Partikeln.

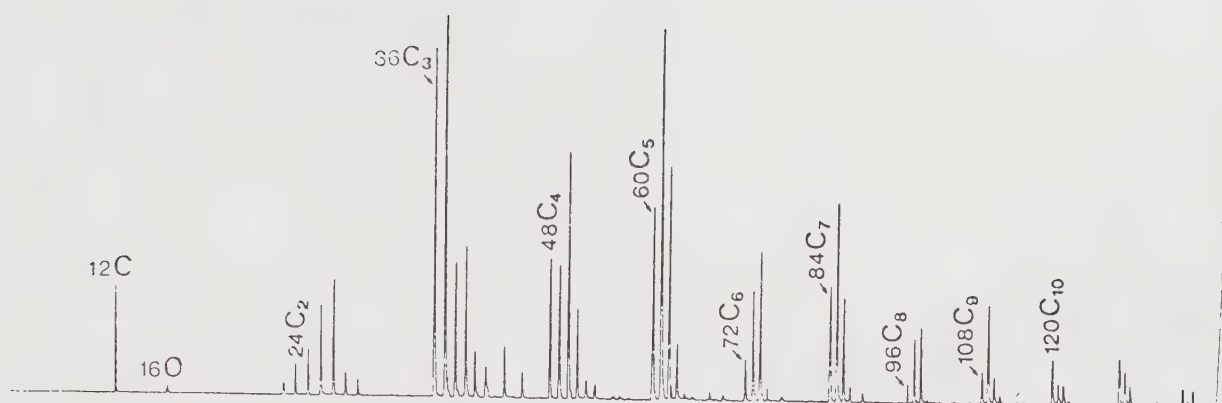


Abb. 49 Organische Matrix (Steinkohle)

Charakteristik: Massensignale organischer Bruchstücke aus der Steinkohlen - matrix.

Hinweis : Es kann zwischen " reinen " Kohlepartikeln, kohlehaltigen und kohlefreien Partikeln unterschieden werden. Sämtliche Partikeltypen konnten sowohl ohne- als auch in Kombination mit einem Kohleanteil nachgewiesen werden.

Häufigkeit : 7.4% von 5500 analysierten Partikeln sind reine Kohlen - partikel ohne nachweisbare weitere Elementsignale.

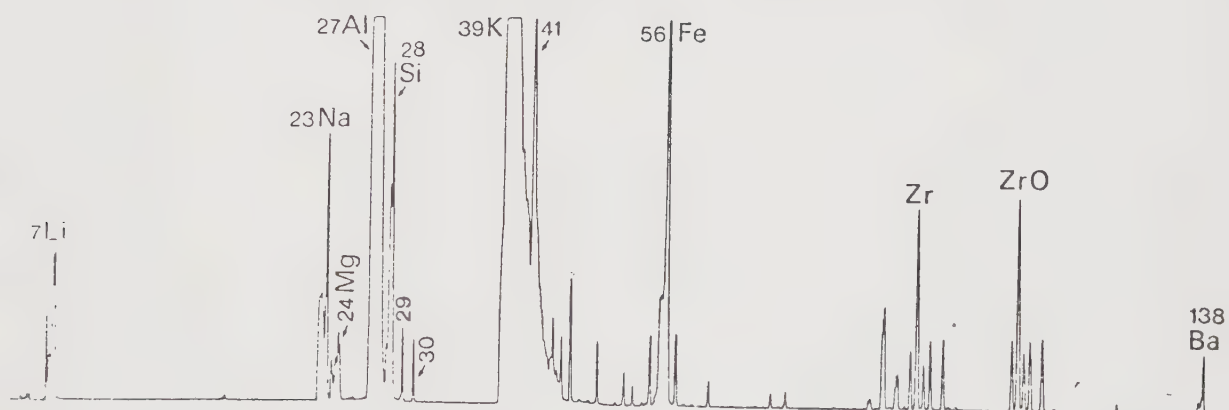


Abb. 50 Seltene Elemente

Charakteristik: Massensignale für z.B. Be, Pa oder Zr.

Hinweis : Die seltenen Elemente sind fast ausschließlich in Partikeln vom Grundtyp Cluster I enthalten. (Siehe auch Abb. 11).

Häufigkeit : Beryllium 0.05%

Paladium 0.02%

Zirkon 0.10% von 5500 analysierten Partikeln.

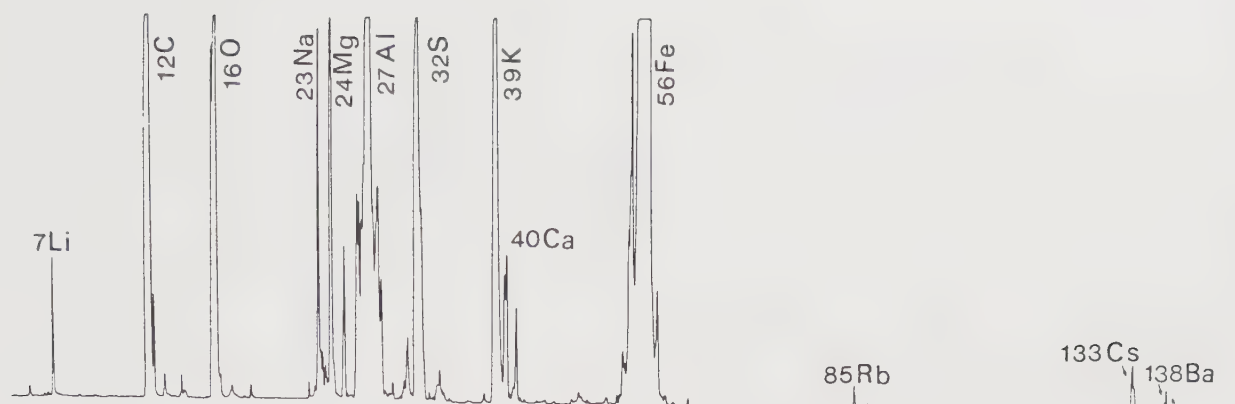


Abb. 51 Partikel mit Schwefel

Hinweis : Im vorliegenden Fall wurde das Signal für Schwefel in einem Partikel des Grundtyps Cluster I nachgewiesen.

Häufigkeit : 0.6% von 5500 analysierten Partikeln.

zusätzliche "Satelliten"

Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	9.6	6.2	0.6	1.3	17.7
Cluster I + Fe	8.8	12.3	2.9	5.0	29.0
Cluster I + Ti	1.7	0.1	0.04	---	1.8
Cluster I + Ti, Fe	1.3	3.4	1.4	2.3	8.4
Cluster I + Fe, Rb	1.5	4.3	0.2	1.3	7.3
Cluster I + Fe, Rb, Ba	2.2	7.5	1.9	3.3	14.9
Cluster I + Cu	0.4	0.6	---	---	1.0
Ca = Cluster II	0.7	---	1.2	---	1.9
Cluster II + Mg	0.6	---	---	---	0.6
Cluster II + Mg, Fe	1.7	---	---	---	1.7
Cluster II + Mg, Al, CaO	4.4	0.5	---	0.4	5.3

Selten auftretende Element -
Kombinationen

Fe, S	0.3	0.3	---	---	0.6
Ca, Ti	0.04	---	---	---	0.04
Be (Spur)	0.05	---	---	---	0.05
Pd (Spur)	0.02	---	---	---	0.02
Zr (Spur)	0.1	---	---	---	0.1
Si (Hauptelement)	---	---	1.3	0.5	1.8
nur Signale org. Bruchstücke	6.5	0.9	---	---	7.4
Summe	39.9	36.1	9.5	14.1	

Tab. 52 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster)
in 5500 analysierten Feinstaubpartikeln aus 11 verschiedenen
europäischen Kohlezechen.

Diese und die nachfolgenden Tabellen sind wie folgt aufgebaut:
Nach der Bezeichnung des Partikeltyps folgt die Häufigkeit,
mit der dieser Typ nachgewiesen wurde. In den drei folgenden
Spalten ist die Nachweishäufigkeit des Partikeltyps mit zusätz-
lichem Nachweis der Elemente Li, Si und Li+Si aufgelistet.
Die letzte Zahl einer jeden Reihe ist die Summe aller Nachweise
des betreffenden Partikeltyps.

zusätzliche "Satelliten"

Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	4.4	3.8	---	0.2	8.4
Cluster I + Fe	10.6	16.4	0.4	2.8	30.2
Cluster I + Ti	3.0	---	---	---	3.0
Cluster I + Ti, Fe	1.2	11.0	---	1.2	13.4
Cluster I + Fe, Rb	1.6	7.8	---	0.4	9.8
Cluster I + Fe, Rb, Ba	4.8	19.6	0.8	4.0	29.2
Cluster I + Cu	---	---	---	---	---
Ca =Cluster II	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Fe	1.8	---	---	---	1.8
Cluster II + Mg, Al, CaO	0.4	---	---	---	0.4

Selten auftretende Element -
kombinationen

Fe, S	0.6	0.4	---	---	1.0
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	---	---	---	---
Si (Hauptelement)	---	---	---	---	---
nur Signale org. Bruchstücke	2.8	---	---	---	2.8
Summe	31.2	59.0	1.2	8.6	

Tab. 53 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster)
in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe C 421.

Dieser Staub weist überdurchschnittlich häufig Partikel des
Cluster I + Ti, Fe, Rb, Ba auf (ca. 55 %).

Gering ist mit 9.8 % der Anteil Si - haltiger Partikel.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	14.6	3.0	---	---	17.6
Cluster I + Fe	8.0	16.2	1.8	2.0	28.0
Cluster I + Ti	1.6	---	---	---	1.6
Cluster I + Ti, Fe	3.4	5.2	---	1.6	10.2
Cluster I + Fe, Rb	4.4	11.4	---	1.8	17.6
Cluster I + Fe, Rb, Ba	2.0	14.6	0.2	1.2	18.0
Cluster I + Cu	0.6	0.8	---	---	1.4
Ca =Cluster II	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg	0.6	---	---	---	0.6
Cluster II + Mg, Fe	2.4	---	---	---	2.4
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---
Selten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	0.4	---	---	---	0.4
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	0.2	---	---	0.2
Si (Hauptelement)	---	---	2.2	---	2.2
nur Signale org. Bruchstücke	0.2	0.2	---	---	0.4
Summe	36.2	51.0	4.2	6.6	

Tab. 54 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster) in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe 0 220.

Während im Durchschnitt aller Feinstaubproben der Anteil an Si - haltigen Partikeln bei ca. 24 % liegt, lassen sich in diesem Staub nur in 10.8 % Si - haltige Partikel nachweisen. Es finden sich in 35.6 % der Partikel dieser Staubprobe die Elemente Pb bzw. Ba (Durchschnitt aller Staubproben 22.2 %).

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	11.6	3.0	0.8	4.2	19.6
Cluster I + Fe	5.2	5.4	5.4	10.0	26.0
Cluster I + Ti	1.4	---	---	---	1.4
Cluster I + Ti, Fe	3.0	2.6	---	10.6	16.2
Cluster I + Fe, Rb	1.2	1.6	---	0.6	3.4
Cluster I + Fe, Rb, Ba	2.2	7.0	3.4	5.8	18.4
Cluster I + Cu	0.6	---	---	---	0.6
Ca = Cluster II	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Fe	0.6	---	---	---	0.6
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---
Selten auftretende Element - kombinationen					
Fe, S	1.0	---	---	---	1.0
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	---	---	---	---
Si (Hauptelement)	---	---	8.8	---	8.8
nur Signale org. Bruchstücke	3.6	0.4	---	---	4.0
Summe	30.4	20.0	18.4	31.2	

Tab. 55 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster)
in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe U 120.

Dieser Staub enthält in 49.6 % der untersuchten Partikel Si.
Auch der Nachweis von Partikeln mit Si als Hauptelement liegt
mit 8.8% rund 7 % höher als im Durchschnitt aller Staubproben.
Gering ist dagegen mit 4 % der Nachweis von reinen Kohle -
partikeln.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	8.0	10.4	---	---	18.4
Cluster I + Fe	16.2	27.0	0.2	1.0	44.4
Cluster I + Ti	1.0	---	---	---	1.0
Cluster I + Ti, Fe	0.6	6.0	---	---	6.6
Cluster I + Fe, Rb	---	1.4	---	0.6	2.0
Cluster I + Fe, Rb, Ba	0.6	9.6	---	0.4	10.6
Cluster I + Cu	0.2	5.0	---	---	5.2
Ca =Cluster II	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Fe	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---
Selten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	---	---	---	---	---
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	0.2	---	---	0.2
Zr (Spur)	---	---	---	---	---
Si (Hauptelement)	---	---	0.2	---	0.2
nur Signale org. Bruchstücke	9.2	0.6	---	---	9.8
Summe	37.4	60.2	0.4	2.0	

Tab. 56 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster) in 500 Feinstaubpartikeln der Staubkammer H 120.
44.4 % der analysierten Partikel sind dem Cluster I + Fe zuzuordnen. Rund 60 % der Partikel enthalten Li.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	25.6	3.2	---	---	30.8
Cluster I + Fe	13.6	7.6	1.2	0.6	23.0
Cluster I + Ti	1.4	---	---	---	1.4
Cluster I + Ti, Fe	1.6	1.6	---	---	3.2
Cluster I + Fe, Rb	1.2	1.0	---	---	2.2
Cluster I + Fe, Rb, Ba	4.2	8.8	0.4	0.4	13.8
Cluster I + Cu	0.8	---	---	---	0.8
Ca = Cluster II	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Fe	0.6	---	---	---	0.6
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---
Selten auftretende Element - Kombinationen					
Fe, S	0.2	---	---	---	0.2
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	---	---	---	---
Si (Hauptelement)	---	---	0.2	---	0.2
nur Signale org. Bruchstücke	23.8	---	---	---	23.8
Summe	73.0	24.2	1.8	1.0	

Tab. 57 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster) in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe G 121.
 Diese Staubprobe besteht überwiegend aus Partikeln des Grundtyps Cluster I bez. Cluster I + Fe (53.8 %).
 Unter den 11 untersuchten Feinstaubproben weist dieser mit 23.8 % den höchsten Anteil an reinen Kohlepartikeln auf.

		zusätzliche "Satelliten"			
häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	22.2	21.0	1.0	---	44.2
Cluster I + Fe	6.8	8.0	2.4	1.0	18.2
Cluster I + Ti	4.0	---	---	---	4.0
Cluster I + Ti, Fe	0.4	3.0	1.0	0.2	4.6
Cluster I + Fe, Rb	1.8	4.0	---	0.2	6.0
Cluster I + Fe, Rb, Ba	2.4	4.8	3.2	2.2	12.6
Cluster I + Cu	1.2	0.6	---	---	1.8
Ca = Cluster II	3.4	---	---	---	3.4
Cluster II + Mg	0.4	---	---	---	0.4
Cluster II + Mg, Fe	1.2	---	---	---	1.2
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---
Selten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	---	---	---	---	---
Ca, Ti	0.2	---	---	---	0.2
Be (Spur)	---	0.2	---	---	0.2
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	0.2	---	---	0.2
Si (Hauptelement)	---	---	0.4	0.4	0.8
nur Signale org. Bruchstücke	2.0	0.2	---	---	2.2
Summe	46.0	42.0	8.0	4.0	

Tab. 58 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster) in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe GR 11.

Unter den 11 untersuchten Staubproben ließ sich in diesem Staub der größte Anteil an Partikeln des Grundtyps Cluster I nachweisen. Gering ist der Anteil an Si - haltigen Partikeln (12 %) und an reinen Kohlepartikeln (2.2 %). Be wurde in 0.2 % der untersuchten Partikel gefunden.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	3.6	1.4	---	0.4	5.4
Cluster I + Fe	9.2	9.0	6.6	11.0	35.8
Cluster I + Ti	0.6	0.4	---	---	1.0
Cluster I + Ti, Fe	1.6	2.6	4.8	5.6	14.6
Cluster I + Fe, Rb	0.4	9.2	0.6	3.4	13.6
Cluster I + Fe, Rb, Ba	0.4	8.4	3.2	11.6	23.6
Cluster I + Cu	---	---	---	---	---
Ca = Cluster II	0.4	---	---	---	0.4
Cluster II + Mg	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Fe	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	0.6	---	---	0.6
Seiten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	---	---	---	---	---
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	0.2	---	0.2	0.4
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	---	---	0.2	0.2
Si (Hauptelement)	---	---	---	0.2	0.2
nur Signale org. Bruchstücke	0.6	---	---	---	0.6
Summe	16.8	31.8	15.2	36.2	

Tab. 59 Nachweishäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster) in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe GR 22.
 Unter den untersuchten Kohlefeinstäuben aus französischen Zechen weist dieser Staub den höchsten Anteil an Partikeln des Typs Cluster I + Ti, Fe, Rb bez. Ba auf. Ebenfalls ist dies unter den franz. Proben der Staub mit dem höchsten Anteil an Si - haltigen Partikeln (51.4 %).

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	4.0	5.2	1.8	4.0	15.0
Cluster I + Fe	5.6	23.2	2.4	14.2	45.4
Cluster I + Ti	0.2	1.0	0.4	---	1.6
Cluster I + Ti, Fe	0.6	1.2	---	2.4	4.2
Cluster I + Fe, Rb	1.2	3.0	1.4	1.6	7.2
Cluster I + Fe, Rb, Ba	0.6	3.0	1.4	3.0	8.0
Cluster I + Cu	---	---	---	---	---
Ca =Cluster II	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg	0.4	---	---	---	0.4
Cluster II + Mg, Fe	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---
Seiten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	---	---	---	---	---
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	---	---	---	---
Si (Hauptelement)	---	---	0.2	2.0	2.2
nur Signale org. Bruchstücke	5.6	7.8	---	---	13.4
Summe	18.2	47.0	7.6	27.2	

Tab. 60 Nachweisnähufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster) in 300 Feinstaubpartikeln der Staubprobe BR 33.
Mit 13.4 % reiner Kohlepartikel weist dieser Staub unter den französischen Staubproben den höchsten Anteil an Kohlepartikeln auf. Aber auch der Gehalt an Si - haltigen Partikeln liegt mit 34.8 % über dem Durchschnitt von 23.6 %.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	4.6	1.6	3.0	2.4	11.6
Cluster I + Fe	7.8	7.0	6.8	5.2	27.2
Cluster I + Ti	---	---	---	---	---
Cluster I + Ti, Fe	0.8	1.2	7.2	2.0	11.2
Cluster I + Fe, Rb	4.0	6.0	---	5.2	15.2
Cluster I + Fe, Rb, Ba	4.0	1.8	6.4	3.4	15.6
Cluster I + Cu	0.6	0.4	---	---	1.0
Ca = Cluster II	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg	---	---	---	---	---
Cluster II + Mg, Fe	---	2.8	---	2.2	5.0
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---
Selten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	---	---	---	---	---
Ca, Ti	0.2	---	---	---	0.2
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	0.4	---	---	0.4
Si (Hauptelement)	---	---	1.8	1.8	3.6
nur Signale org. Bruchstücke	8.8	0.6	---	---	9.4
Summe	30.8	21.8	25.2	22.2	

Tab. 61 Nachweisnützigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster) in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe GR 44.
Neben dem hohen Anteil an Si - haltigen Partikeln (47.4 %) fällt bei diesem Staub besonders der häufige Nachweis von Partikeln des Typs Cluster II + Mg, Fe (5.0 %) auf. Zr wurde in 0.4 % der analysierten Partikel nachgewiesen.

zusätzliche "Satelliten"

häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	6.2	7.4	---	---	13.6
Cluster I + Fe	13.0	15.0	4.2	6.0	38.2
Cluster I + Ti	1.2	---	---	---	1.2
Cluster I + Ti, Fe	1.4	2.6	2.4	0.6	7.0
Cluster I + Fe, Rb	0.8	2.2	---	1.2	4.2
Cluster I + Fe, Rb, Ba	3.2	4.4	1.2	3.6	12.4
Cluster I + Cu	0.2	---	---	---	0.2
Ca = Cluster II	---	---	1.0	---	1.0
Cluster II + Mg	1.6	---	---	---	1.6
Cluster II + Mg, Fe	9.2	---	---	---	9.2
Cluster II + Mg, Al, CaO	---	---	---	---	---

Selten auftretende Element -
kombinationen

Fe, S	0.2	---	---	---	0.2
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	0.2	---	---	0.2
Si (Hauptelement)	---	---	0.8	0.8	1.6
nur Signale org. Bruchstücke	9.4	---	---	---	9.4
Summe	46.4	31.8	9.6	12.2	

Tab. 62 Nachweisnhäufigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster)
in 500 Feinstaubpartikeln der Staubprobe GR 55.

Noch höher als in der Probe GR 44 ist in diesem Staub der Anteil der Partikel des Typs Cluster II + Mg, Fe. Dieser Gruppe sind 9.2 % der Partikel zuzuordnen. Die Nachweisnhäufigkeit der übrigen Partikeltypen entsprechen denen des Durchschnitts aller 11 untersuchten Feinstaubproben.

zusätzliche "Satelliten"

Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	0.2	0.8	---	---	1.0
Cluster I + Fe	1.0	0.8	0.5	2.0	4.6
Cluster I + Ti	4.8	---	---	---	4.8
Cluster I + Ti, Fe	---	1.0	---	1.0	2.0
Cluster I + Fe, Rb	---	0.2	---	0.2	0.4
Cluster I + Fe, Rb, Ba	0.4	0.2	0.8	0.6	2.0
Cluster I + Cu	0.4	---	---	---	0.4
Ca =Cluster II	3.8	---	12.0	---	15.8
Cluster II + Mg	4.0	---	---	---	4.0
Cluster II + Mg, Fe	0.4	---	---	---	0.4
Cluster II + Mg, Al, CaO	48.4	5.4	---	4.8	58.6

Selten auftretende Element -
Kombinationen

Fe, S	0.8	---	---	---	0.8
Ca, Ti	---	---	---	---	---
Be (Spur)	---	---	---	---	---
Pd (Spur)	---	---	---	---	---
Zr (Spur)	---	---	---	---	---
Si (Hauptelement)	---	---	0.5	0.4	1.0
nur Signale org. Bruchstücke	3.6	0.6	---	---	4.2
Summe	67.8	9.0	14.2	9.0	

Tab. 63 Nachweisnähigkeit der verschiedenen Partikeltypen (Cluster)
in 500 Feinstaubpartikeln der Stauprobe BR 66.
78.8 % der analysierten Partikel wurden dem Typ Cluster II zu -
geordnet. Auch die Hälfte der insgesamt 23.2 % Si -
haltigen Partikel kamen in Verbindung mit Partikeln des Typs Cluster II
vor.

4.4.3 Korrelation der Clusteranalyse mit toxikologischen Daten

1. Zytotoxizität

Betrachtet man die in Tab. 64 bzw. Abb. 70 - 77 wiedergegebenen Ergebnisse möglicher Korrelationen zwischen der Zytotoxizität und dem Vorkommen bestimmter Clustertypen in den 11 untersuchten Feinstaubproben ohne Unterscheidung der Herkunft der Proben, so läßt sich folgendes feststellen.

- Am besten korreliert ($r = 0.90$) die Häufigkeit des Si - Nachweises in Kombination mit (Cluster I + Fe) - Partikeln mit der Zytotoxizität. Dagegen scheint die Häufigkeit reiner Quarzpartikel (Si als Hauptsignal im LAMMA - Spektrum) nicht mit der Zytotoxizität zu korrelieren ($r = 0.33$).
- Das Vorkommen von Li scheint diese Korrelation jeweils abzuschwächen.

Dies ist ein zunächst eher mageres Resultat. Unterteilt man jedoch die Ergebnisse nach Abbaugebieten (Ruhrrevier; franz. Zechen), so ergibt sich folgendes Bild (siehe Tab. 65 u. 66 sowie Abb. 78 - 88):

- Für die Zechen des Ruhrreviers bleibt die positive Korrelation ($r = 0.86$) zwischen Si - haltigen (Cluster I + Fe) - Partikeln und der Zytotoxizität bestehen. Gleichzeitig wird jedoch auch eine deutliche Korrelation zwischen der Zytotoxizität und dem Nachweis reiner Quarzpartikel ($r = 0.84$) sichtbar. Auffälligerweise korreliert bei den Staubproben aus den franz. Zechen der Nachweis reiner Si - Partikel nicht mit der Zytotoxizität.

- Weiterhin findet sich eine auffällige und offenbar nur für die Staubproben aus den Ruhrzechen charakteristische Korrelation zwischen der Zytotoxizität und der Häufigkeit nicht Si - haltiger Partikel vom Typ Cluster I + Ti, Fe ($r = 0.97$).

- Ebenso bemerkenswert ist im Falle der franz. Staubproben eine hohe Korrelation ($r = 0.97$) zwischen der Zytotoxizität und der Nachweishäufigkeit von Partikeln des Typs Cluster I + Fe, Rb und Li.

- Es fällt weiterhin auf, daß der für franz. Staubproben charakteristische Gehalt an Partikeln des Ca - haltigen Clustertyps II (vor allem in Kombination mit Mg) mit einem negativen Koeffizienten zur Zytotoxizität korreliert, d.h. er wird offensichtlich protektiv wirksam.

- Die Andeutung eines leicht dämpfenden Effekts von Li ist bei beiden Abbaugebieten gegeben.

2. Histotoxizität (QTAPM)

Tab. 67 und Abb. 89 - 90 geben die - zunächst wiederum nicht nach Abbaugebieten unterschiedenen - Korrelationen zwischen den Ergebnissen der Clusteranalyse und der Histotoxizität aller untersuchten Stäube wieder.

- Die deutlichste positive Korrelation ($r = 0.86$) besteht hier zwischen der Häufigkeit quarzhaltiger Partikel (Si als Hauptelement) und der ermittelten QTAPM.

- Das Vorkommen von Si in Kombination mit Partikeln der verschiedenen Cluster I Typen korreliert weitgehend nicht mit der QTAPM.

Auch für die Histotoxizität erörngt die Entfaltung der Daten nach verschiedenen Abbaugebieten ein sehr viel klareres Bild (Tab. 68 u. 69 sowie Abb. 91 - 94).

- Im Falle der Ruhrstäube besteht nun eine durchweg exzellente positive Korrelation ($r = 0.95 - 0.99$) sowohl zwischen der Häufigkeit reiner Si - Partikel als auch verschiedener Cluster I Typen und der QTAPM.

- Völlig anders verhalten sich dagegen die Staubproben aus den franz. Abbaugebieten. Hier ist das Vorkommen reiner Si - Partikel mit der QTAPM gar nicht ($r = 0.07$), die Nachweishäufigkeit Si - haltiger Partikel der Clustertypen I nur schwach ($r_{\max} = 0.67$) mit der QTAPM korreliert.

- Auch bei der QTAPM scheint im Falle der französischen Stäube ein protektiver Effekt seitens der Partikel vom Clustertyp II (speziell in Kombination mit Mg) auf die histotoxische Potenz der Stäube zu bestehen ($r = -0.80$).

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	-0.12	-0.15	0.49	0.26	0.04
Cluster I + Fe	-0.16	-0.21	0.90	0.58	0.22
Cluster I + Ti	-0.55	----	----	----	-0.52
Cluster I + Ti, Fe	0.31	-0.35	0.74	0.51	0.56
Cluster I + Fe, Rb	0.40	0.52	----	0.79	0.67
Cluster I + Fe, Rb, Ba	-0.07	-0.18	0.75	0.74	0.37
Cluster I + Cu	0.04	----	----	----	-0.23
Ca = Cluster II	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg, Fe	-0.10	----	----	----	0.14
Cluster II + Mg, Al, CaO	----	----	----	----	----
Selten auftretende Element - kombinationen					
Fe, S	----	----	----	----	----
Ca, Ti	----	----	----	----	----
Be (Spur)	----	----	----	----	----
Pd (Spur)	----	----	----	----	----
Zr (Spur)	----	----	----	----	----
Si (Hauptelement)	----	----	0.18	0.34	0.33
nur Signale org. Bruchstücke	-0.31	----	----	----	0.28
Summe	-0.63	-0.19	0.64	0.75	

Tab. 64 Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen der Quarz - äquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen (siehe 3.3.1) und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln der einzelnen Typen (Cluster) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen.

		zusätzliche "Satelliten"			
häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	0.17	-0.73	----	----	0.09
Cluster I + Fe	-0.90	0.58	0.86	0.70	-0.53
Cluster I + Ti	-0.03	----	----	----	-0.03
Cluster I + Ti, Fe	0.97	-0.46	----	0.77	0.55
Cluster I + Fe, Rb	0.64	0.25	----	0.56	0.38
Cluster I + Fe, Rb, Ba	-0.22	-0.28	0.64	0.48	0.04
Cluster I + Cu	0.57	----	----	----	-0.40
Ca =Cluster II	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg, Fe	0.34	----	----	----	0.34
Cluster II + Mg, Al, CaO	----	----	----	----	----
Selten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, B	0.69	----	----	----	0.41
Ca, Ti	----	----	----	----	----
Be (Spur)	----	----	----	----	----
Pd (Spur)	----	----	----	----	----
Zr (Spur)	----	----	----	----	----
Si (Hauptelement)	----	----	0.84	----	0.84
nur Signale org. Bruchstücke	-0.44	----	----	----	-0.44
Summe	-0.27	-0.53	0.81	0.72	

Tab. 65 Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen der quarz -
äquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen
aus den Lungen männlicher Kaninchen und der Häufigkeit des
Vorkommens von Partikeln der einzelnen Typen (Cluster) im
Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des
Ruhrreviers.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	0.08	-0.10	0.36	0.23	0.11
Cluster I + Fe	0.52	0.15	0.90	0.44	0.52
Cluster I + Ti	-0.71	0.18	----	----	-0.75
Cluster I + Ti, Fe	0.69	0.31	0.79	0.71	0.92
Cluster I + Fe, Rb	0.46	0.97	0.20	0.80	0.96
Cluster I + Fe, Pb, Ba	0.21	0.68	0.72	0.79	0.94
Cluster I + Cu	-0.12	----	----	----	0.11
Ca =Cluster II	-0.61	----	----	----	-0.77
Cluster II + Mg	-0.85	----	----	----	-0.85
Cluster II + Mg, Fe	-0.26	----	----	----	-0.02
Cluster II + Mg, Al, CaO	----	----	----	----	----
Selten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	----	----	----	----	----
Ca, Ti	----	----	----	----	----
Be (Spur)	----	----	----	----	----
Pd (Spur)	----	----	----	----	----
Zr (Spur)	----	----	----	----	----
Si (Hauptelement)	----	----	0.01	0.13	0.12
nur Signale org. Bruchstücke	-0.12	----	----	----	0.21
Summe	-0.82	0.33	0.43	0.72	

Tab. 66 Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen der quarz - äquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln der einzelnen Typen (Cluster) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca)=Cluster I	0.22	-0.14	0.13	-0.07	0.19
Cluster I + Fe	-0.28	-0.34	0.48	0.43	-0.06
Cluster I + Ti	-0.18	----	----	----	-0.20
Cluster I + Ti, Fe	0.59	-0.21	-0.07	0.91	0.56
Cluster I + Fe, Rb	0.02	-0.09	----	-0.03	-0.06
Cluster I + Fe, Rb, Ba	-0.05	-0.04	0.37	0.40	0.23
Cluster I + Cu	0.25	----	----	----	-0.15
Ca =Cluster II	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg, Fe	-0.22	----	----	----	-0.25
Cluster II + Mg, Al, CaO	----	----	----	----	----
Selten auftretende Element -					
kombinationen					
Fe, S	0.47	----	----	----	0.35
Ca, Ti	----	----	----	----	----
Be (Spur)	----	----	----	----	----
Pd (Spur)	----	----	----	----	----
Zr (Spur)	----	----	----	----	----
Si (Hauptelement)	----	-0.20	0.69	----	0.86
nur Signale org. Bruchstücke	-0.14	----	----	----	-0.15
Summe	-0.69	-0.32	0.41	0.55	

Tab. 67 Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen den quarz - typischen Arealen pro Lymphknotenschnittfläche (QIAPM) weib - licher Wistar - Ratten nach intraperitonealer Staupplikation (siehe 3.3.2) und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln der einzelnen Typen (Cluster) im Kollektiv der untersuchten Staupproben aus 11 europäischen Zentren.

		zusätzliche "Satelliten"			
Häufig auftretende Elemente		Signale von			
bez. Elementkombinationen		Li	Si	Li+Si	Summe
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	0.09	-0.51	----	----	0.17
Cluster I + Fe	-0.74	-0.69	0.99	0.94	-0.42
Cluster I + Ti	-0.27	----	----	----	-0.28
Cluster I + Ti, Fe	0.59	-0.54	----	0.97	0.59
Cluster I + Fe, Rb	-0.06	-0.54	----	0.03	-0.26
Cluster I + Fe, Rb, Ba	-0.16	-0.60	0.95	0.72	-0.04
Cluster I + Cu	0.45	----	----	----	-0.33
Ca = Cluster II	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg	----	----	----	----	----
Cluster II + Mg, Fe	-0.23	----	----	----	-0.23
Cluster II + Mg, Al, CaO	----	----	----	----	----
Selten auftretende Element -					
Kombinationen					
Fe, S	0.75	----	----	----	0.52
Ca, Ti	----	----	----	----	----
Be (Spur)	----	----	----	----	----
Pd (Spur)	----	----	----	----	----
Zr (Spur)	----	----	----	----	----
Si (Hauptelement)	----	----	0.98	----	0.98
nur Signale org. Bruchstücke	-0.17	----	----	----	-0.17
Summe	-0.23	-0.77	0.99	0.93	

Tab. 68 Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen den quarz - typischen Aresien pro Lymphknotenschnittfläche (QTAPM) weib - licher Wistar - Ratten nach intraperitonealer Staubbapplikation und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln der einzelnen Typen (Cluster) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers.

Häufig auftretende Elemente bez. Elementkombinationen		zusätzliche "Satelliten"			
		Signale von			Summe
		Li	Si	Li+Si	
Na, (Mg), Al, K, (Ca) = Cluster I	0.33	0.21	0.18	0.16	0.40
Cluster I + Fe	0.20	0.15	0.51	0.39	0.35
Cluster I + Ti	-0.36	0.31	----	----	-0.31
Cluster I + Ti, Fe	0.39	0.43	0.36	0.67	0.63
Cluster I + Fe, Rb	0.18	0.67	0.38	0.40	0.71
Cluster I + Fe, Rb, Ba	-0.18	0.75	0.47	0.72	0.77
Cluster I + Cu	0.05	----	----	----	0.15
Ca = Cluster II	-0.21	----	----	----	-0.58
Cluster II + Mg	-0.80	----	----	----	----
Cluster II + Mg, Fe	-0.51	----	----	----	-0.49
Cluster II + Mg, Al, CaO	----	----	----	----	----
Selten auftretende Element - kombinationen					
Fe, B	----	----	----	----	----
Ca, Ti	----	----	----	----	----
Ba (Spur)	----	----	----	----	----
Pd (Spur)	----	----	----	----	----
Zr (Spur)	----	----	----	----	----
Si (Hauptelement)	----	-0.09	-0.07	----	-0.25
nur Signale org. Bruchstücke	-0.59	----	----	----	-0.40
Summe	-0.41	0.54	0.04	0.58	

Tab. 69 Korrelationskoeffizienten der Korrelationen zwischen den quarz - typischen Arealen pro Lymphknotenschnittfläche (@TAPM) weib - licher Wistar - Ratten nach intraperitonealer Staupapplikation und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln der einzelnen Typen (Cluster) im Kollektiv der untersuchten Stauproben aus den französischen Zechen.

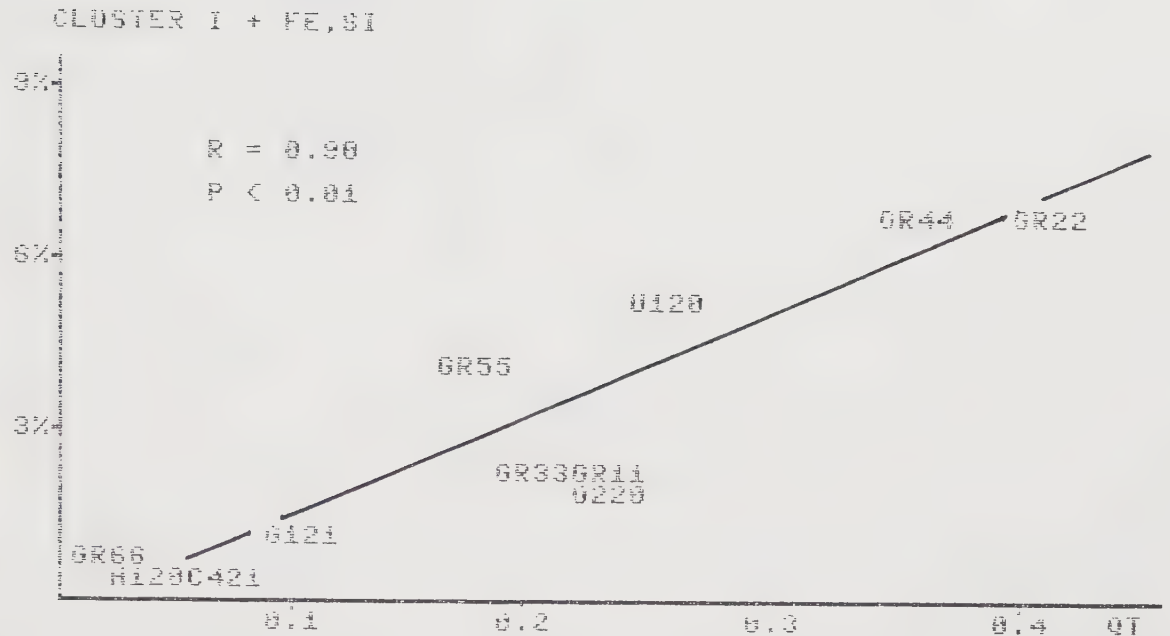


Abb. 70 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen (siehe 3.3.1), und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

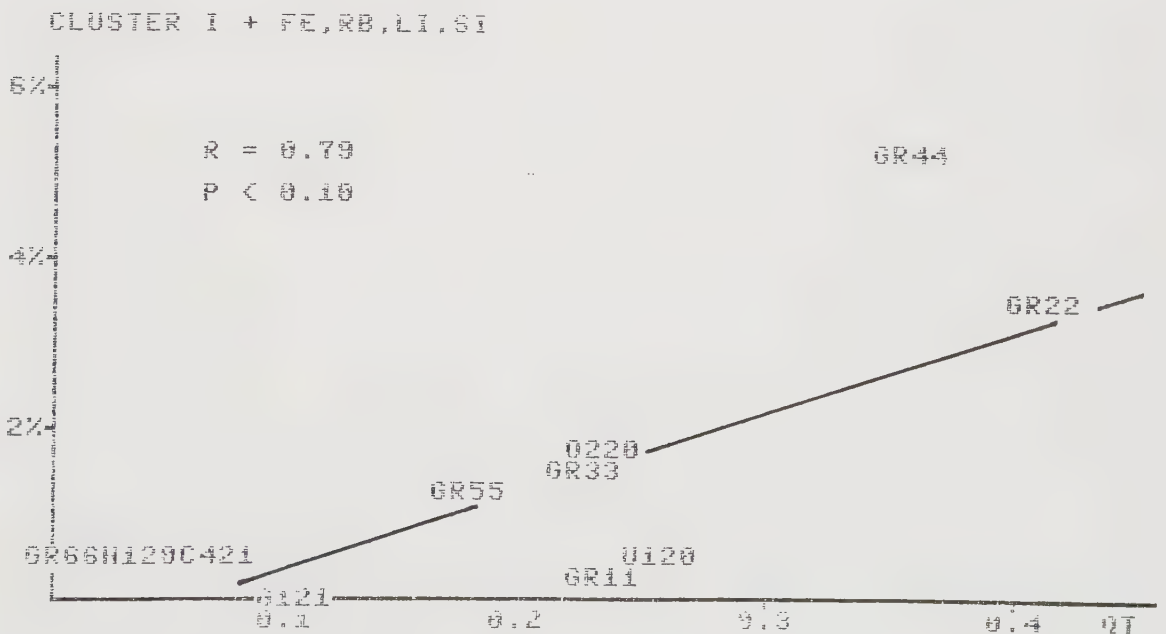


Abb. 71 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb, Li, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

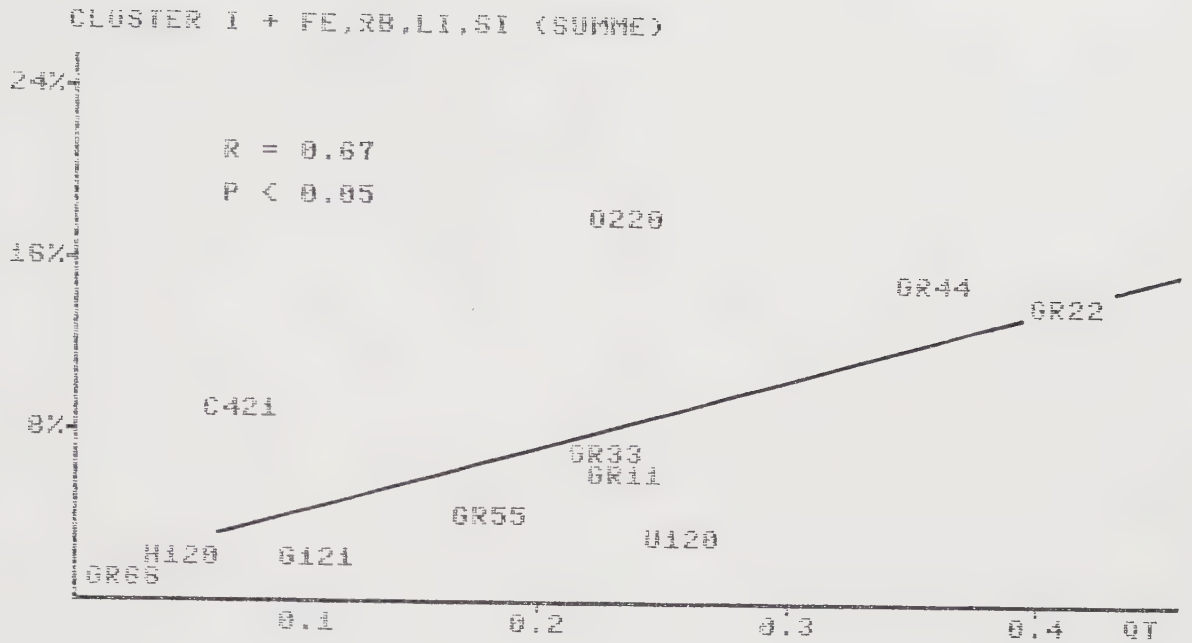


Abb. 72 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb, Li, Si (Summe) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

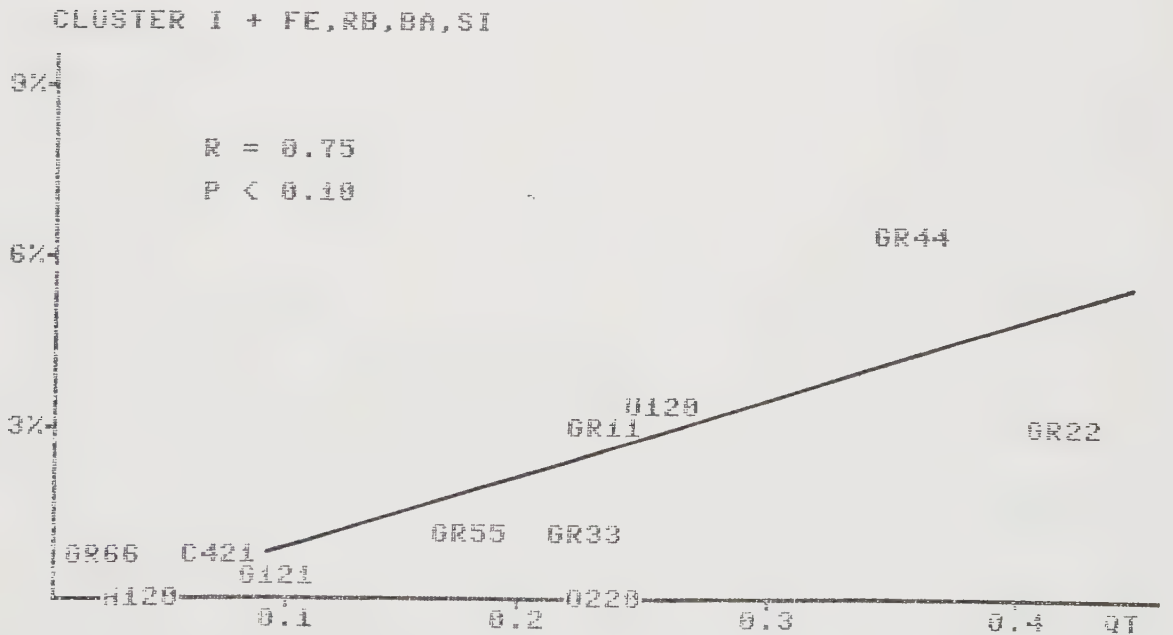


Abb. 73 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb, Ba, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen.

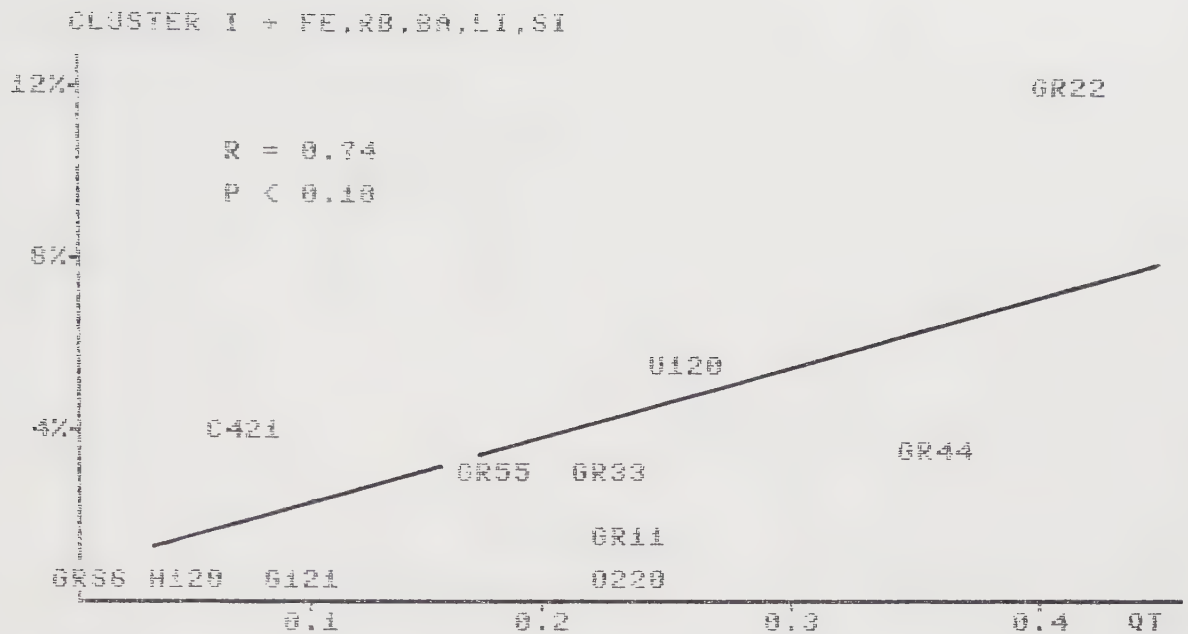


Abb. 74 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Ro, Ba, Li, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

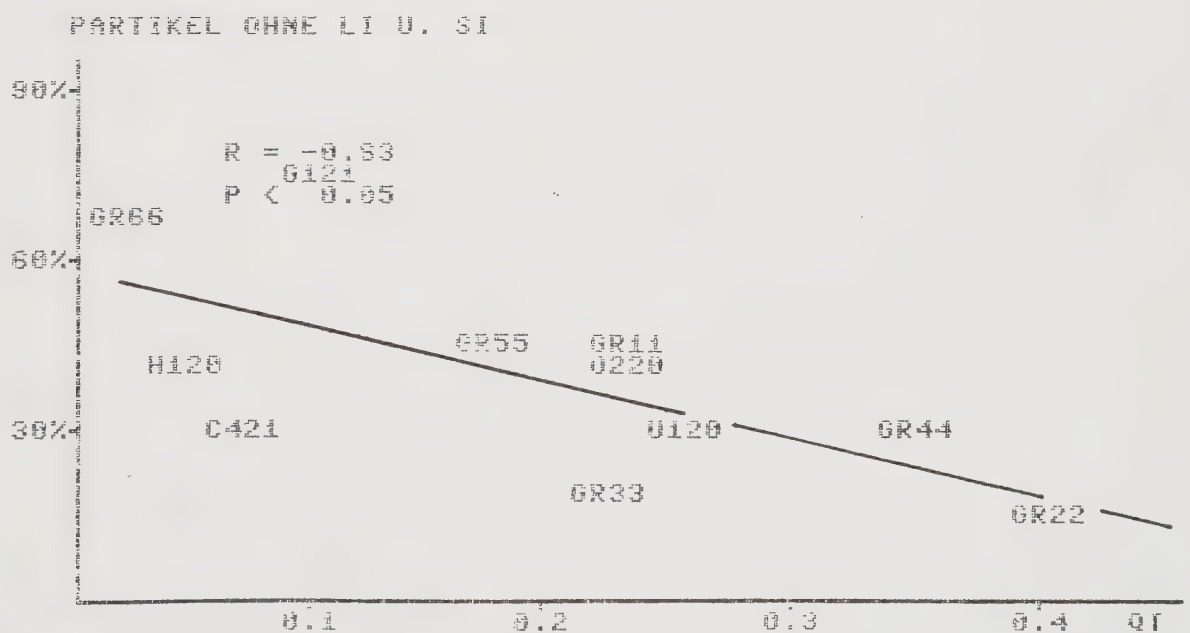


Abb. 75 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens aller Partikeln ohne den Nachweis von Li und Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

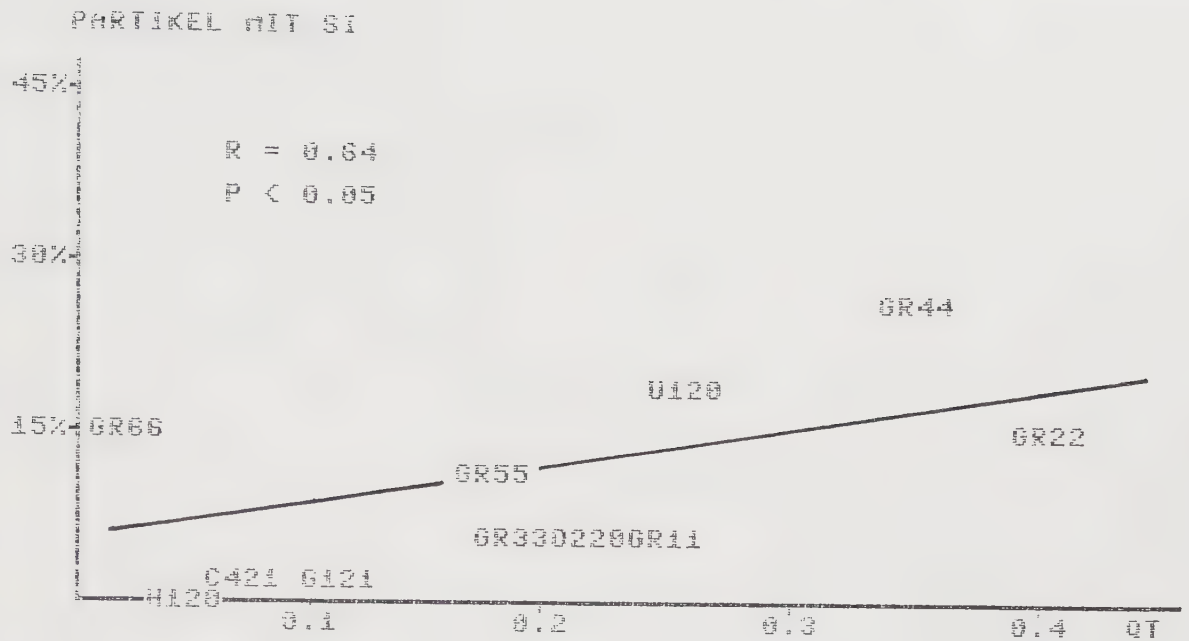


Abb. 76 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens aller Si - haltiger Partikeln im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

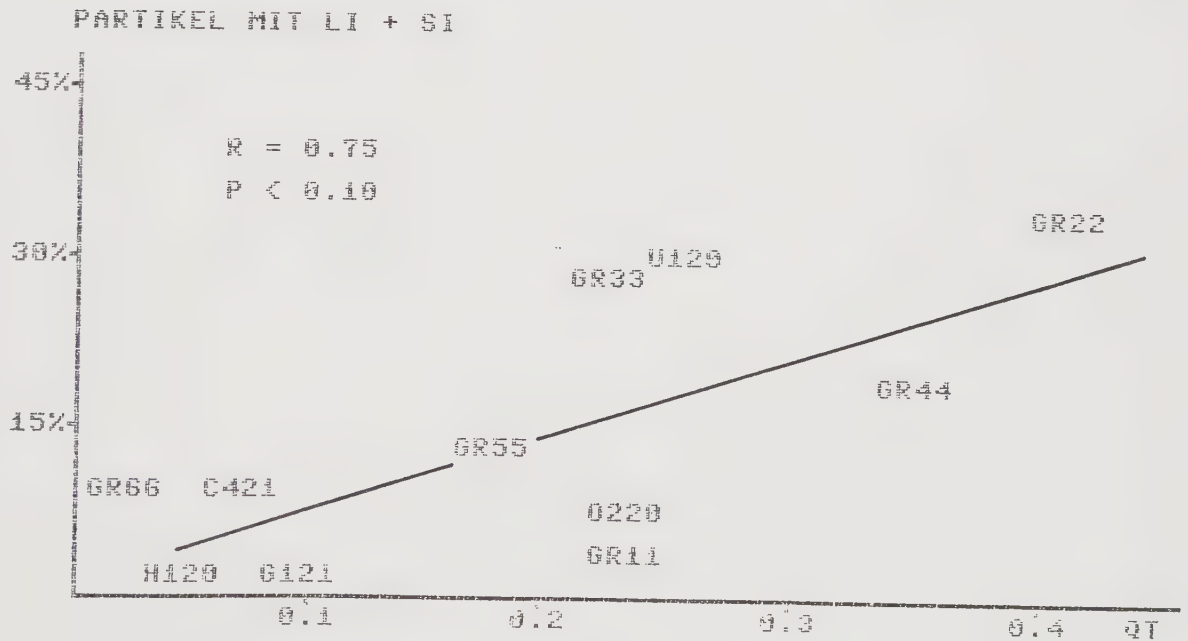


Abb. 77 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens aller Li+Si - haltiger Partikeln im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

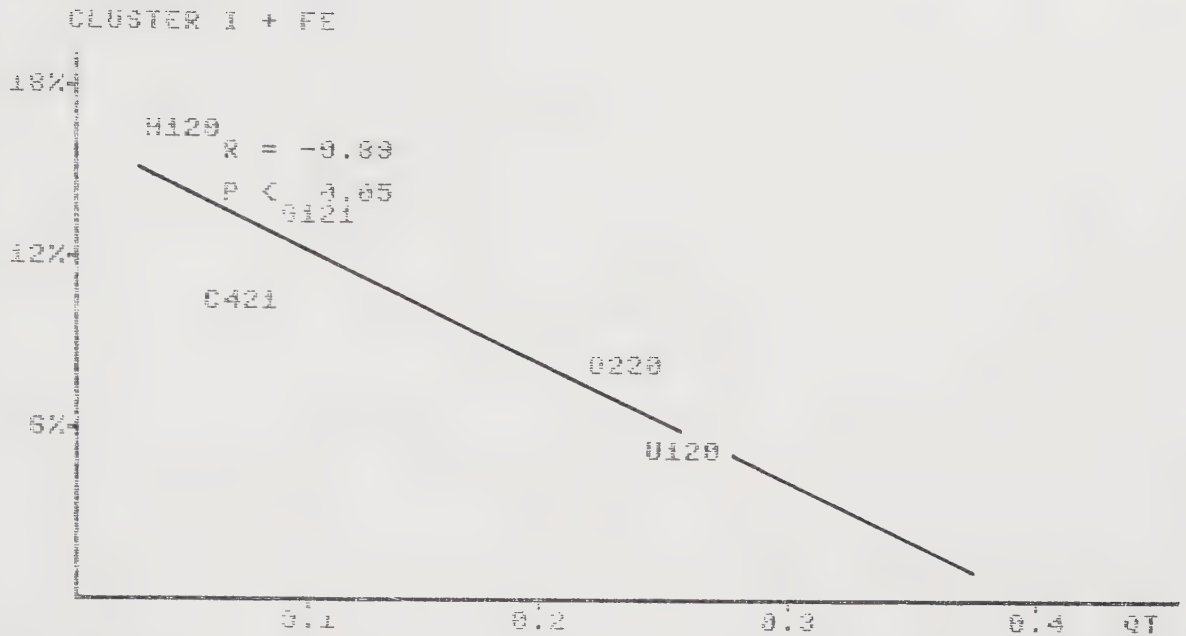


Abb. 78 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers

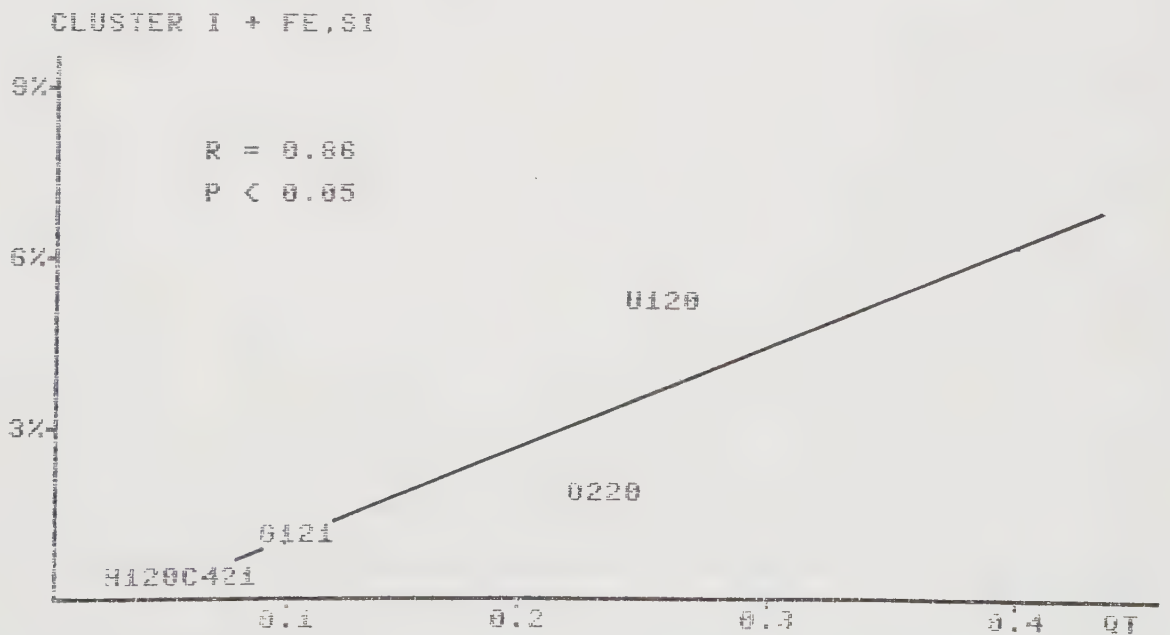


Abb. 79 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers

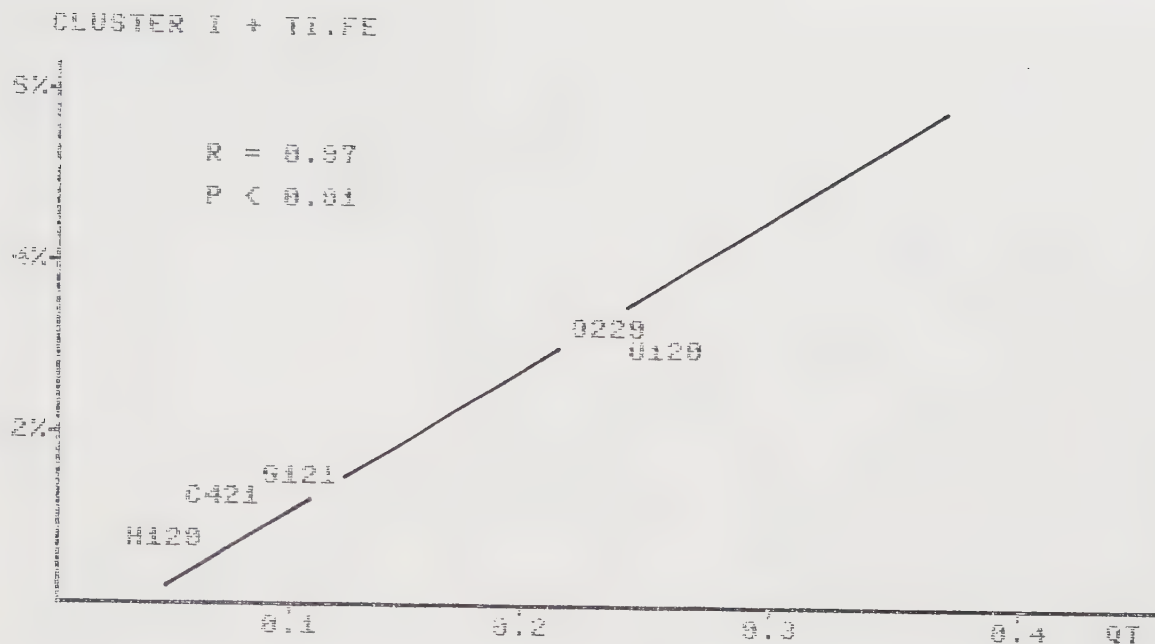


Abb. 80 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Ti, Fe im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers

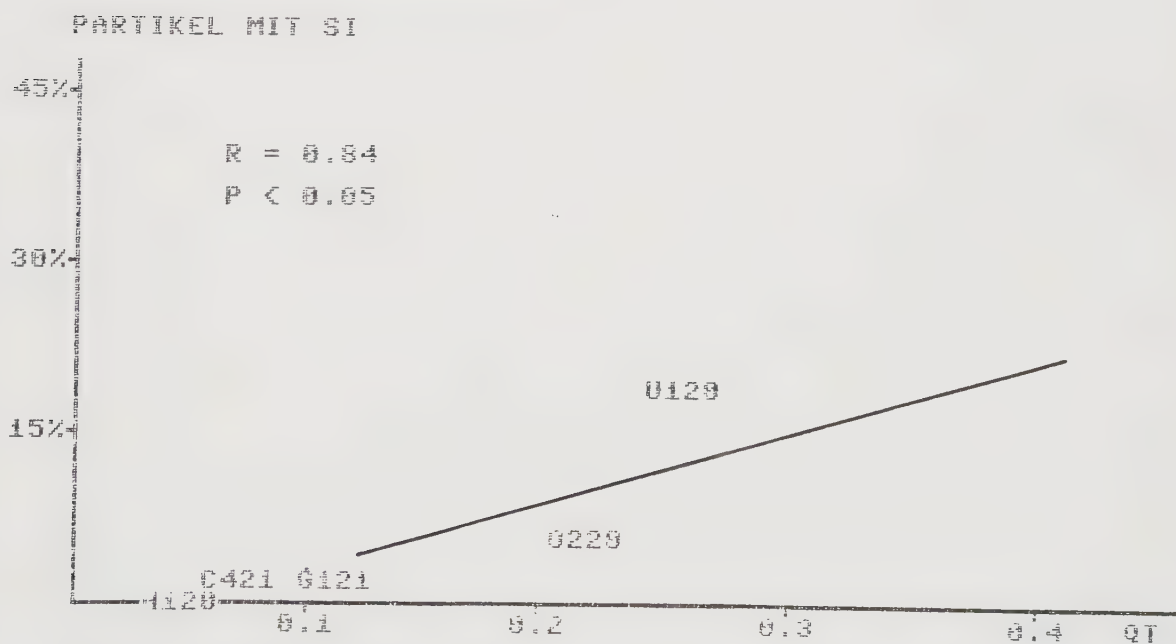


Abb. 81 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Si - haltigen Partik (als Hauptelement) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers

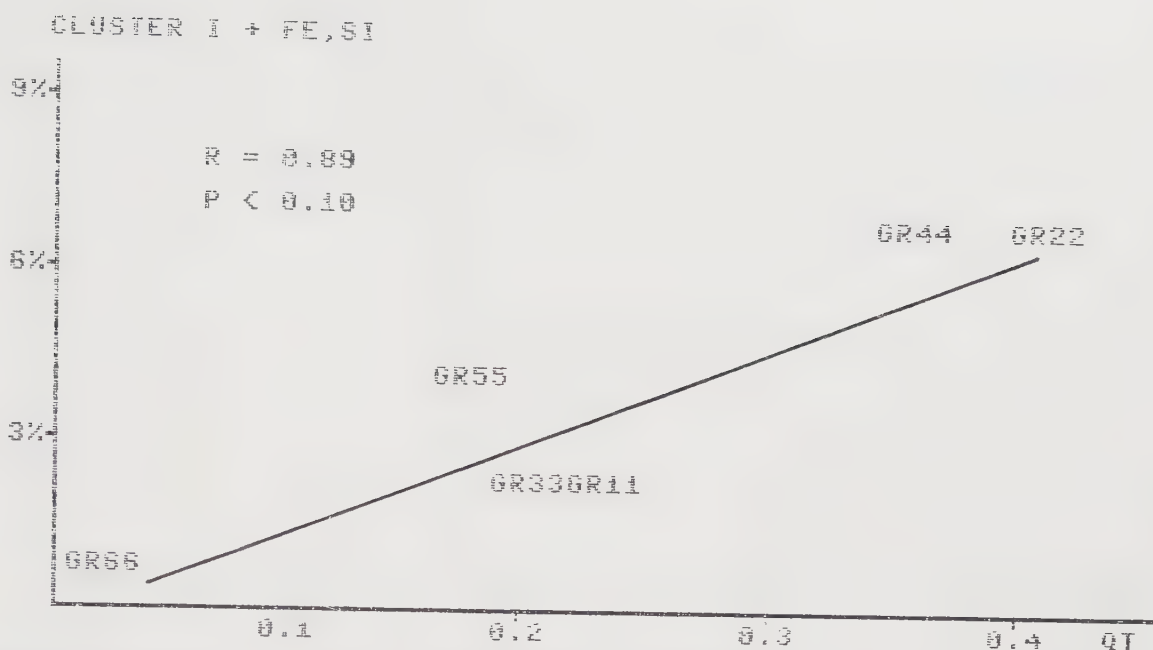


Abb. 82 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster 1 + Fe, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

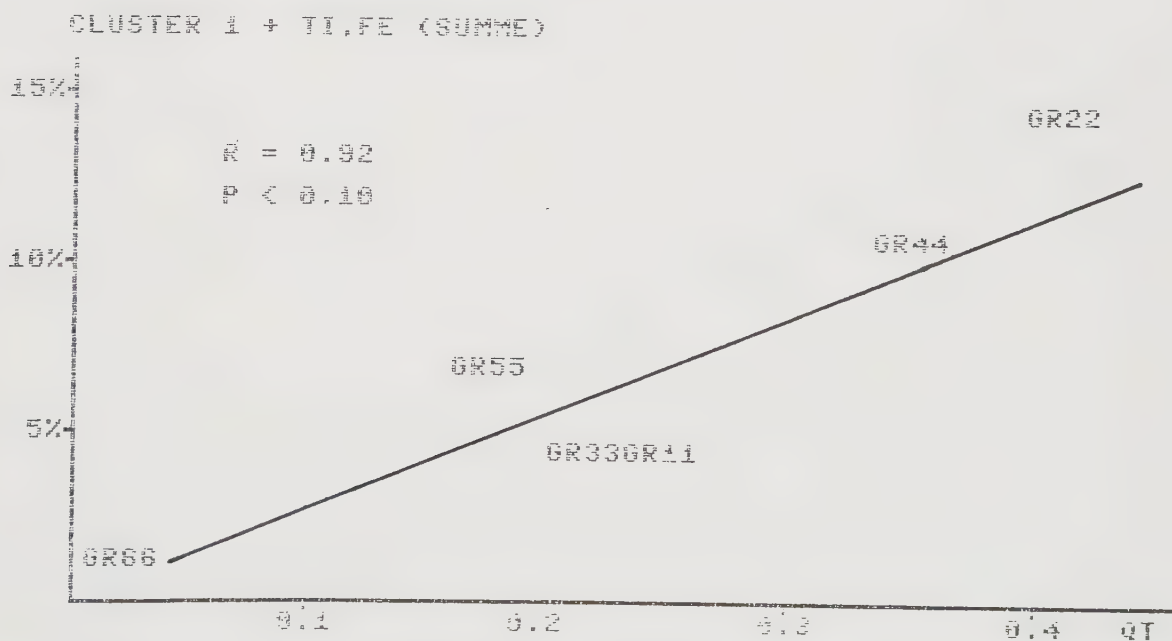


Abb. 83 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster 1 + Ti, Fe (Summe) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

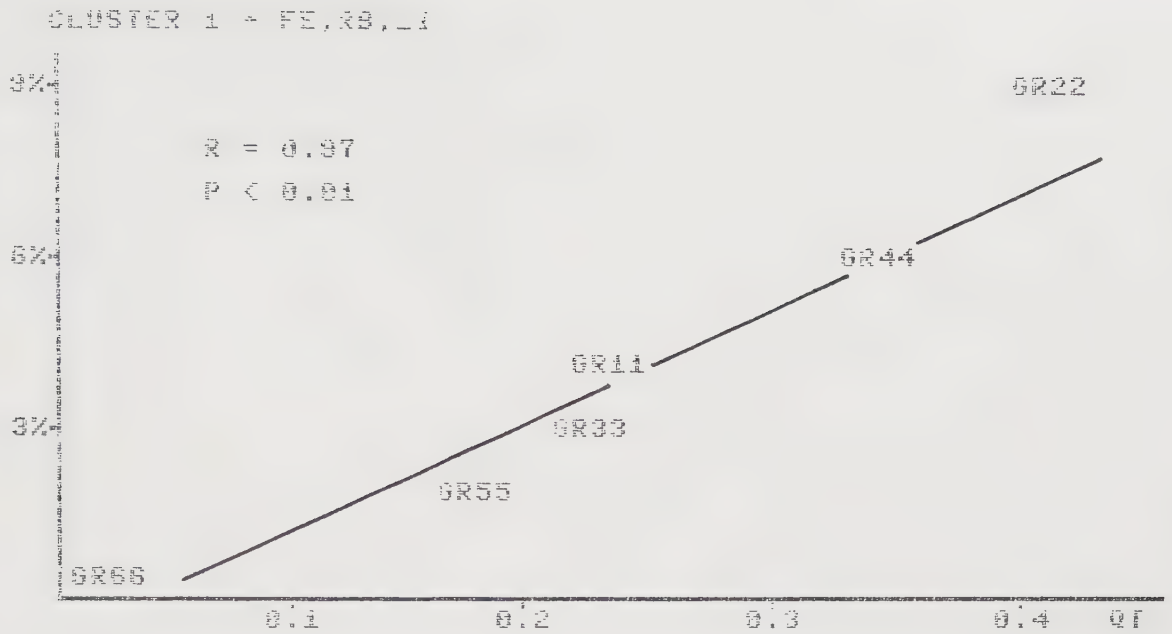


Abb. 84 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb, Li im Kollektiv der untersuchten Staub - proben aus den französischen Zechen

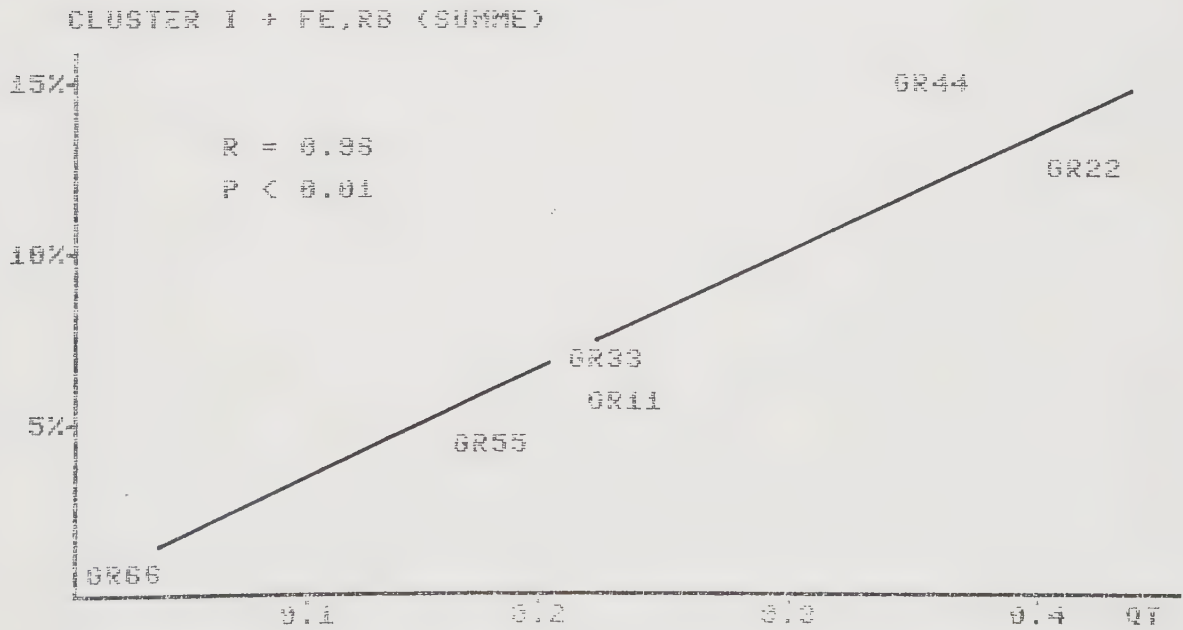


Abb. 85 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb (Summe) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

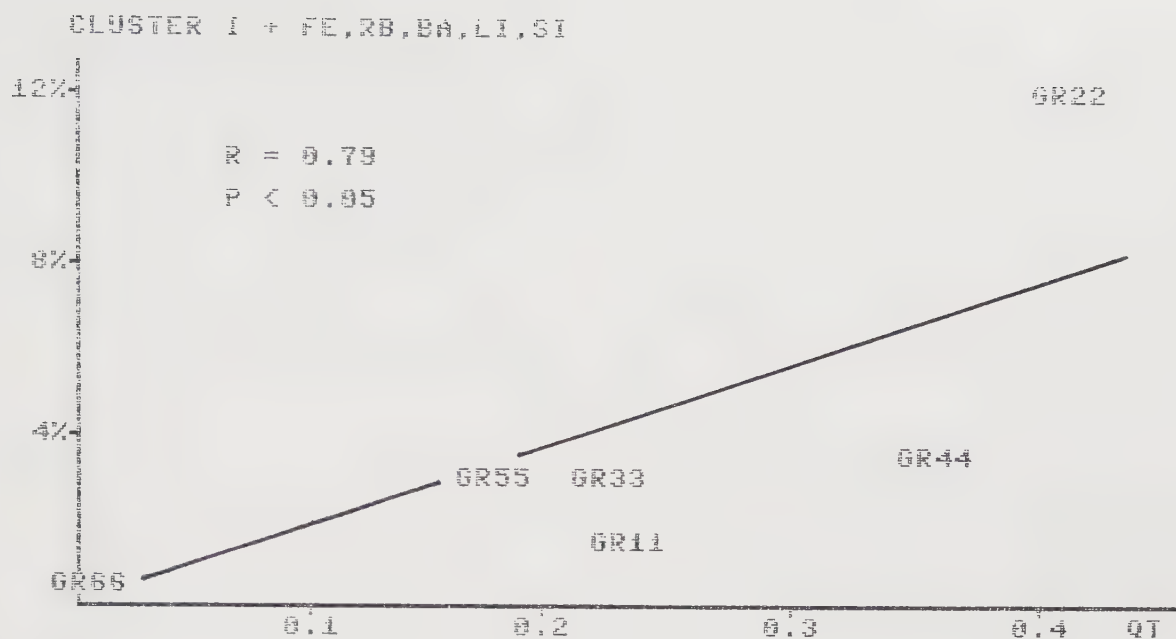


Abb. 86 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb, Ba, Li, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

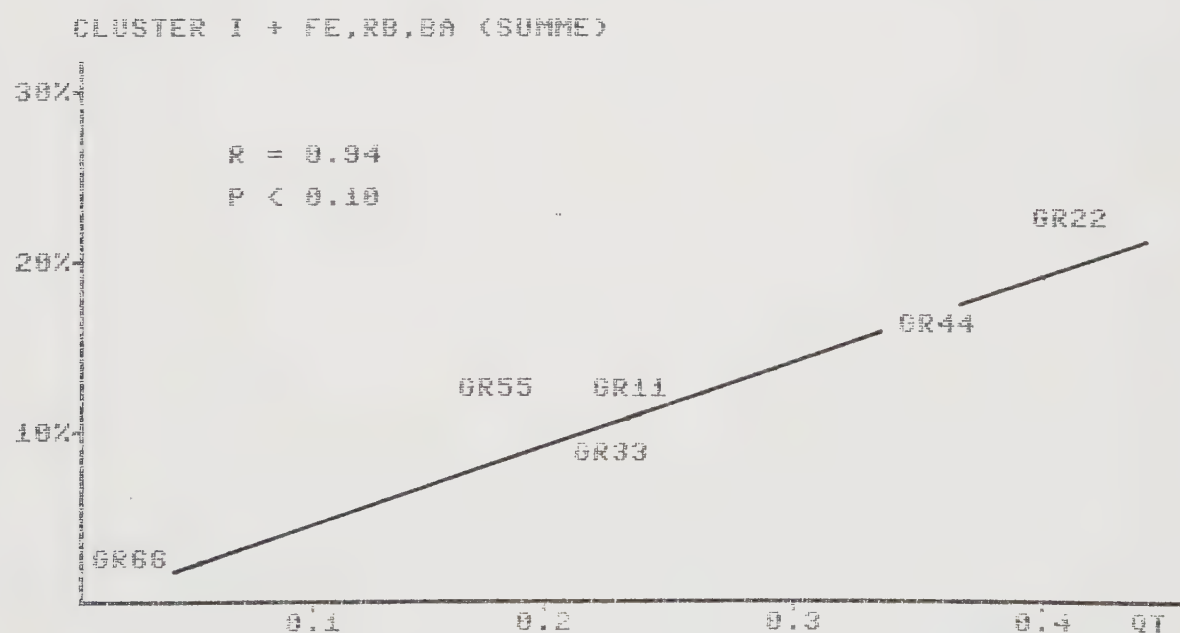


Abb. 87 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb, Ba (Summe) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

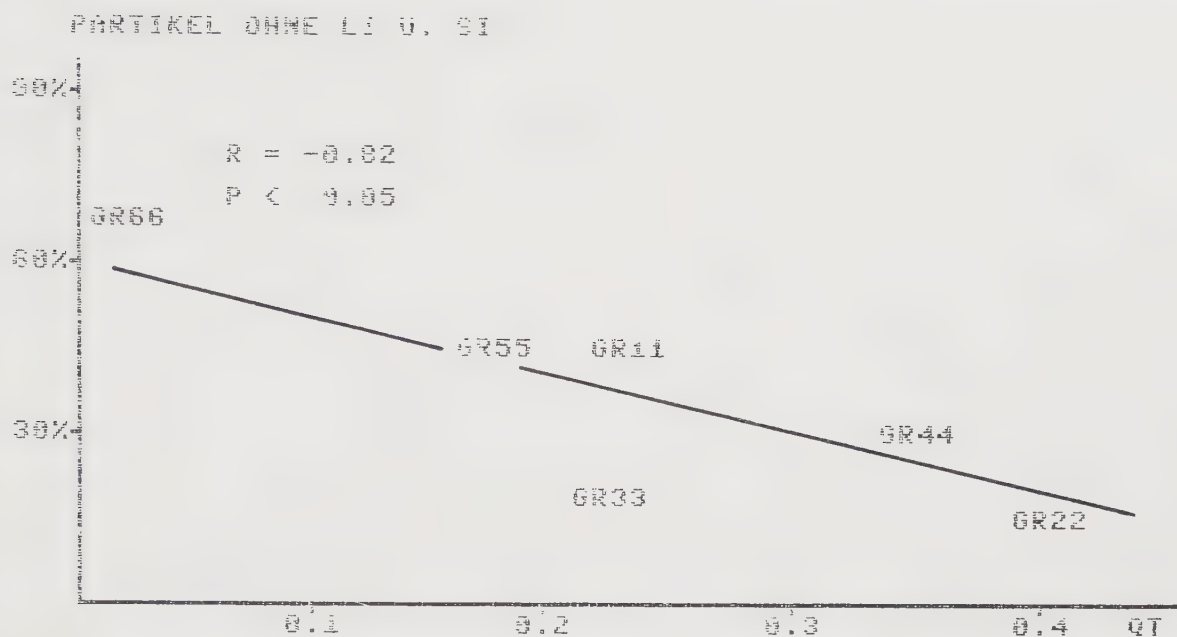


Abb. 88 Beziehung zwischen der quarzäquivalenten Toxizität (QT), gemessen an Alveolar - Makrophagen aus den Lungen männlicher Kaninchen, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln ohne Li und Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den französischen Zechen

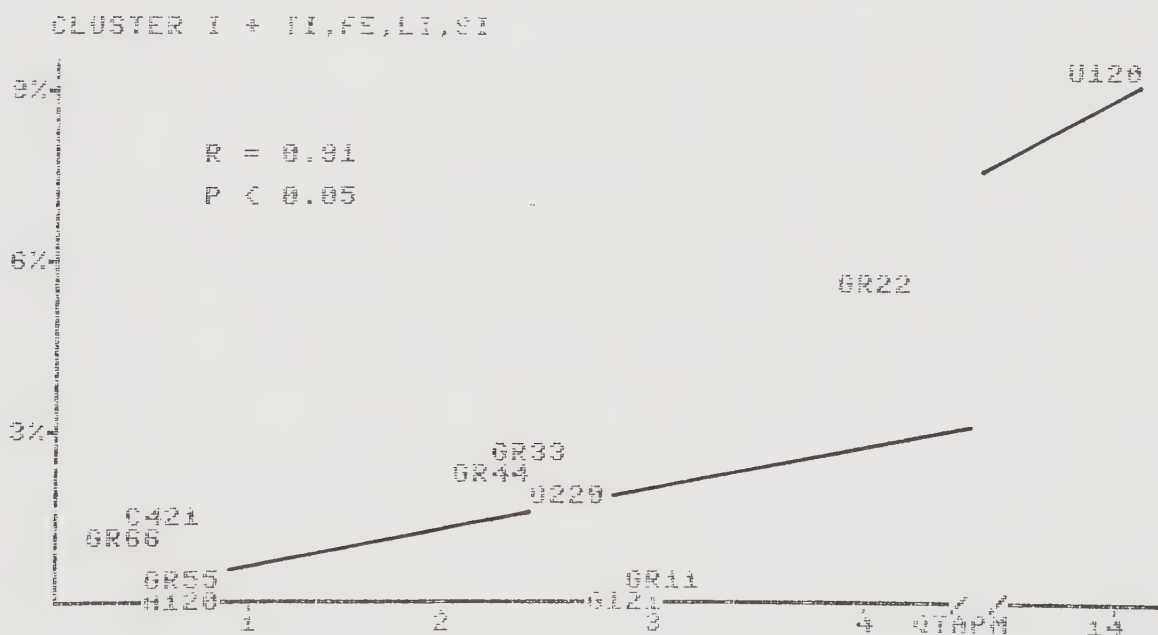


Abb. 89 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknoten - schnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intra - peritonealer Staupplikation (siehe 3.3.2), und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Ti, Fe, Li, Si im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen

PARTIKEL MIT SI (HAUPTELEMENT)

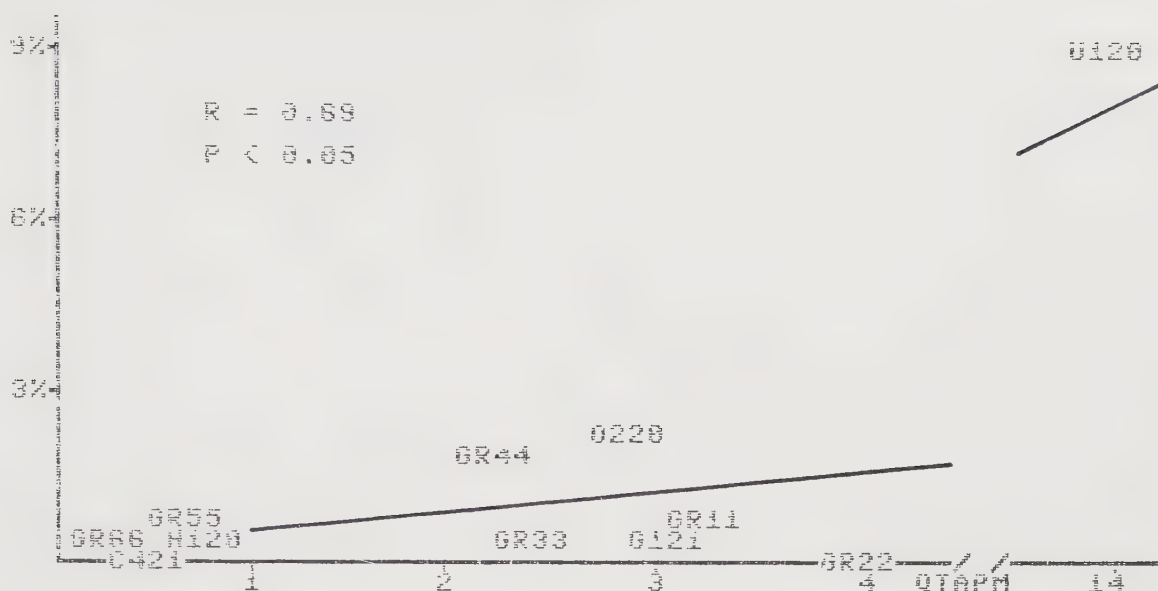


Abb. 90 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknoten - schnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intra - peritonealer Staubbapplikation, und der Häufigkeit des Vorkommens von Si - haltigen Partikeln (als Hauptelement) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus 11 europäischen Zechen.

PARTIKEL MIT SI (HAUPTELEMENT)

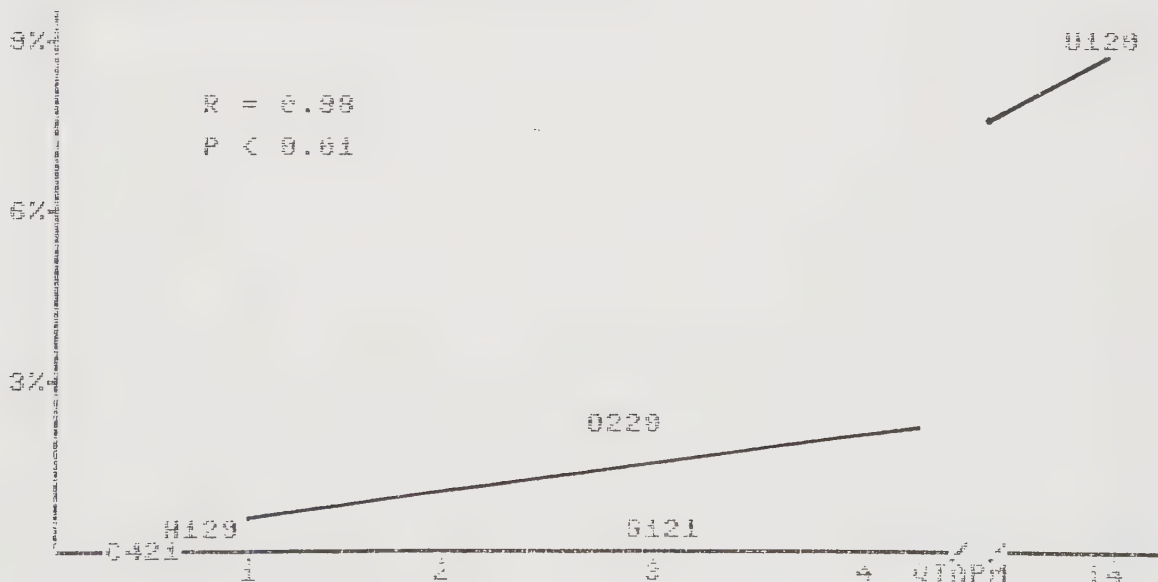


Abb. 91 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknoten - schnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intra - peritonealer Staubbapplikation, und der Häufigkeit des Vorkommens von Si - haltigen Partikeln (als Hauptelement) im Kollektiv der untersuchten Staubproben aus den Zechen des Ruhrreviers.

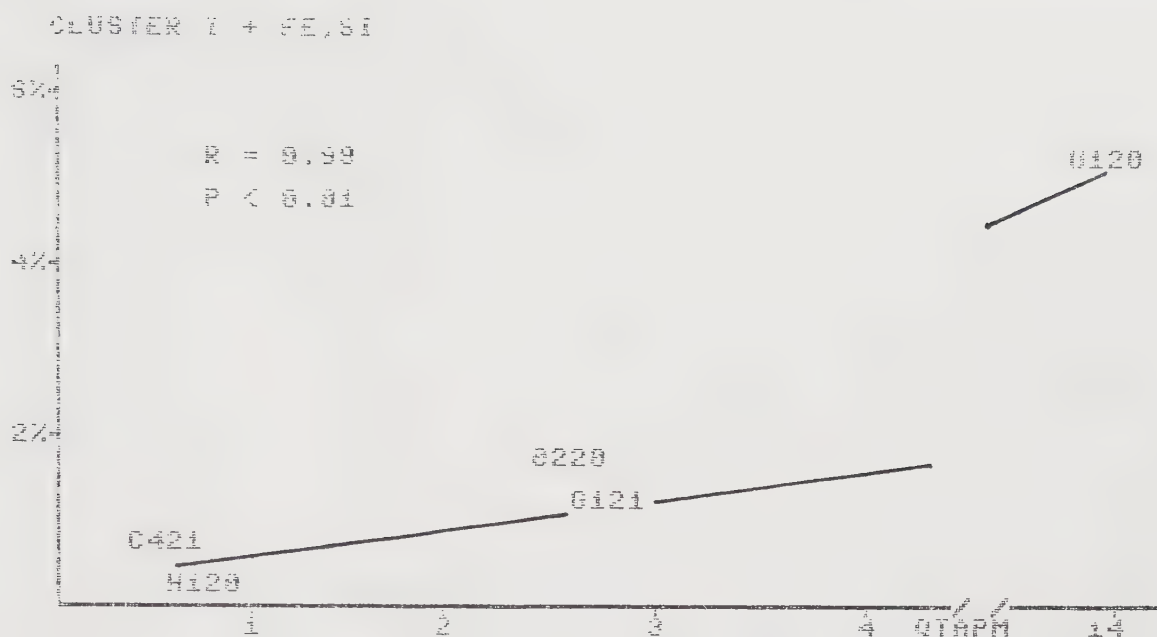


Abb. 92 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknoten - schnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intra - peritonealer Staubbapplikation, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Si im Kollektiv der untersuchten Staubbproben aus den Zechen des Ruhrreviers.

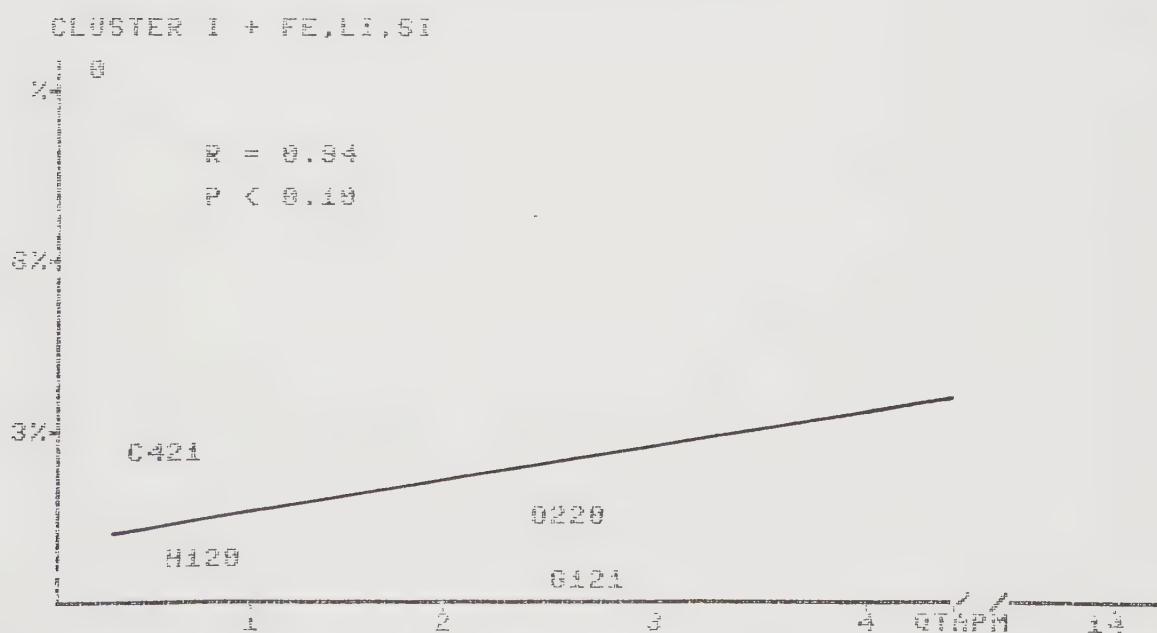


Abb. 93 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknoten - schnittfläche (QTAPM) weiblicher Wistar - Ratten nach intra - peritonealer Staubbapplikation, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Li, Si im Kollektiv der untersuchten Staubbproben aus den Zechen des Ruhrreviers.

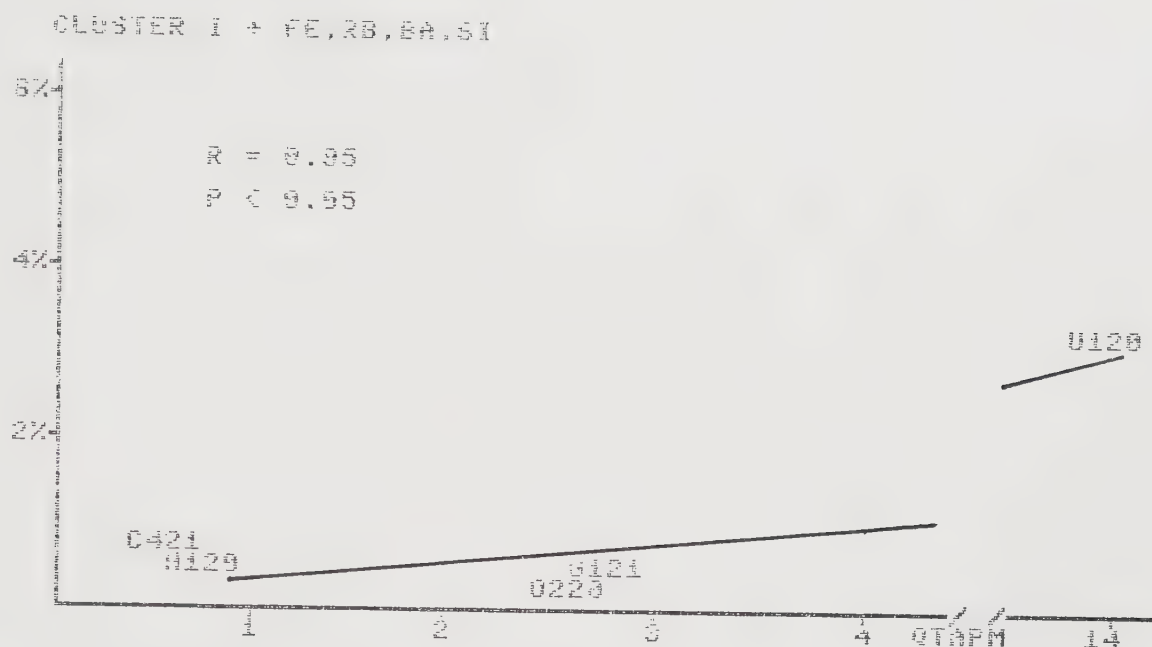


Abb. 74 Beziehung zwischen den quarztypischen Arealen pro Lymphknoten - schnittfläche (QTAPH) weiblicher Wistar - Ratten nach intra - peritonealer Staupapplikation, und der Häufigkeit des Vorkommens von Partikeln des Cluster I + Fe, Rb, Ba, Si im Kollektiv der untersuchten Staupproben aus den Zechen des Ruhrreviers.

5 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Suche nach dem für die Pneumokoniose des Bergarbeiters verantwortlichen Agens konnte trotz ausgedehnter epidemiologischer Untersuchungen bisher kein klares Bild gewonnen werden. Trotz grundlegender Erkenntnisse etwa hinsichtlich der Bedeutung der inhalierten Gesamtstaubmenge, der Verweilzeit der Stäube in der Lunge, des Mineral- bzw. Kohlegehalts und ganz speziell des Quarzanteils solcher Stäube sind die Ergebnisse immer noch unübersichtlich und zum Teil widersprüchlich. Der im deutschen Sprachgebrauch zur Charakterisierung der typischen fibrotischen Lungenveränderungen benutzte Begriff "Silikose" impliziert zwar die hervorragende Rolle des Quarzes als pathogenetische Hauptdeterminante jedoch konnte bis heute diese Rolle bei grubenechten Feinstäuben nicht eindeutig geklärt werden. So besteht z.B. ein Widerspruch zwischen der Erkenntnis, daß die höchsten Silikoserate in Schachtanlagen mit geologisch alter, quarzarmer Kohle auftritt (REISNER, 1975) und der Erkenntnis, daß üblicherweise ein Zusammenhang nachweisbar ist zwischen Quarzgehalt und Silikosehäufigkeit (MC. LINTOCK, 1971).

Da bei vergleichbarem Quarzgehalt die Silikosehäufigkeit nicht nur zwischen den verschiedenen Abbaugebieten, sondern auch innerhalb dieser von Zeche zu Zeche große Unterschiede aufweist, spricht man von einem "Zechenfaktor", dessen physikochemische Determinanten jedoch bisher nur partiell und in Umrissen erfaßt werden konnten.

In dieser Situation konnten weitere epidemiologische Untersuchungen allein keine wesentlichen Erkenntnisse erbringen. Man wandte sich daher in zunehmendem Maße der Aufgabe zu, grubenechte Feinstäube so weit wie möglich in ihren physikochemischen Eigenschaften zu charakterisieren und die dabei gewonnenen Daten mit den Ergebnissen toxikologischer Messungen im Tierversuch zu korrelieren (Einzelheiten hierzu wurden im Silikosebericht des Landes Nordrhein - Westfalen Bd. 13 u. 14 und im Abschlußbericht des europ. Forschungsvorhabens Nr.: 7253-32/01/093 veröffentlicht). Dabei wurden zur Charakterisierung der Feinstäube nahezu alle z.Zt verfügbaren analytischen Verfahren (IR - Spektroskopie, röntgenograph. Mineralanalyse, Thermolumineszenz) herangezogen. Zur Bestimmung der Toxizität hat sich das Modell der O_2 - Messung an Alveolarmakrophagen (akute Zytotoxizität) und das Modell der Lymphknotengewebereaktion (chron. Histotoxizität, Fibroseinduktion) bewährt. Die bisher hiermit gewonnen Ergebnisse lassen sich vereinfacht wie folgt zusammenfassen:

- Die Zytotoxizität grubenechter Feinstäube wird nicht allein, möglicherweise nicht einmal in erster Linie, durch deren Quarzgehalt bestimmt. Sie ist in der Regel wesentlich höher, als nach dem realen Quarzgehalt zu erwarten wäre. Darauf deuten auch Ergebnisse mit einem

spezifischen Quarzinhibitor (PVNO) hin, der die Zytotoxizität grupenechter Feinstäube kaum zu hemmen vermag (BORBE, 1993). Welche Faktoren diese zusätzliche Zytotoxizität bedingen, läßt sich jedoch anhand der bisher verfügbaren Daten nicht klären, da alle hierfür in Frage kommenden Gesamtmerkmale untereinander hoch korreliert sind (Abschlußbericht des europ. Forschungsvorhabens Nr.: 7253-32/01/093). Sicher scheint lediglich, daß diese Faktoren in den mineralischen Bestandteilen zu suchen sind. Die Bedeutung dieses Erkenntnis für die menschliche Pneumokoniose ergibt sich aus der vermuteten Rolle der Alveolarmakrophagen bei der Staubelimination bzw. durch den Nachweis eines " fibrogenen Faktors ", der von Makrophagen z.B. nach Quarzphagozytose ausgeschieden wird (HEPPLESTONE, 1971; HEPPLESTONE, 1973; HEPPLESTONE, 1982).

- Auch für die Histotoxizität (Fibrogenität) ist lediglich klar, daß ein positiver Zusammenhang zwischen dem Asche- bzw. Mineralanteil der Stäube und ihrer fibrogenen Wirkung besteht. Hier wird eine Analyse und Interpretation der Ergebnisse dadurch erschwert, daß die am Transport der Staubpartikel (von der primären alveolären Deposition bis zu den Lymphknoten) beteiligten Prozesse in ihrer Aktivität selbst stark durch die Staubmerkmale beeinflußt werden, ohne daß über diese Zusammenhänge Klarheit besteht. So führt zwar höherer Asche- und Mineralanteil im Staub zu einem erhöhten Abtransport aus der Lunge in die Lymphknoten, gleichzeitig kommt es jedoch zu einem Bilanzdefizit, d.h. ein immer geringerer Anteil des eliminierten Staubes gelangt in die Lymphknoten. Ob und inwieweit bei diesen Transportprozessen auch Selektionsprozesse wirksam werden, ist weitgehend unbekannt. Es wird allerdings ein besonderer " Lymphotropismus " des Quarz vermutet sowie ein stark modulierender Effekt des Kohleanteils auf die Staubelimination.

- Hinsichtlich der Rolle des Quarz als zytotoxischer- bzw. histotoxischer Faktor setzt sich die Hypothese durch, daß " bedeckende " Begleitstoffe die an die freie Quarzoberfläche gebundene toxische Wirkung maskieren. Insbesondere Tonminerale (Illit, Muskowit, Kaolinit) scheinen hier eine wesentliche Rolle zu spielen. Möglicherweise kommt es bei längerer Verweildauer im biologischen Milieu (je nach Art der Maskierung) zu unterschiedlich ausgeprägten Demaskierungseffekten. Dies könnte erklären, warum eine deutliche Korrelation zwischen Quarzgehalt und Silikosehäufigkeit nur in einem gegebenen Abbaugbiet (bzw. Zeche), nicht dagegen in Stäuben topographisch verschiedener Zechen bzw. Abbaugbieten besteht.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Untersuchungen sind der Versuch, mit einem neuen methodischen Ansatz physikochemische Determinanten grupenschter Feinstäube zu charakterisieren.

Im Gegensatz zu allen anderen Analysetechniken bietet das Verfahren der Lasermikrosondenmassenanalyse (LAMMA) zum ersten Mal die Möglichkeit einer

statistisch relevanten Einzelpartikelanalyse. Alle anderen Verfahren arbeiten globalanalytisch oder - soweit Einzelpartikel analysiert werden - stichprobenartig. Die hohe Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens gestattet darüber hinaus auch die Erfassung von Spurenelementen. Die vorgelegten Ergebnisse sollen unter folgenden Gesichtspunkten diskutiert werden:

1. Erkenntnisse zur Rolle des Quarzgehalts als zytotoxischer bzw. histotoxischer Parameter.
2. Erkenntnisse zur Existenz nicht quarzgebundener zyto- bzw. histotoxischer Determinanten.
3. Erkenntnisse hinsichtlich modulatorischer bzw. protektiver Faktoren.

Zu 1.:

Es muß zunächst betont werden, daß die LAMMA - Analyse keine eindeutige Aussage treffen kann, welche und wieviel Partikel tatsächlich vorzugsweise aus Quarz bestehen bzw. wesentliche Quarzanteile enthalten. Der Nachweis eines Si - Signals im Massenspektrum reicht hierfür alleine nicht aus. Es darf jedoch vermutet werden, daß zumindest solche Partikel, die ein solitäres oder stark überwiegendes Si - Signal im Massenspektrum der positiven Ionen ergeben, vorzugsweise aus Quarz bestehen. Bei Partikeln, in deren Massenspektren Si - Signale neben anderen mineraltypischen Signalen auftreten, kann jedoch nicht entschieden werden, ob es sich um Silikatpartikel oder um Partikel mit gemischten Anteilen aus Quarz und nicht Si - haltigen Mineralbestandteilen handelt. Die von uns als "reine" Si - Partikel angesprochene Partikelklasse ist also als mögliche Unterfraktion aller quarzhaltigen Partikel anzusehen, gekennzeichnet durch ein weitgehendes Fehlen von Begleitmineralien.

Es erstaunt daher nicht, daß zwischen dem mineralologisch bestimmten Quarzgehalt und der Häufigkeit "reiner" Si - Partikel einerseits bzw. Si - haltiger Partikel andererseits nur eine schwache Korrelation besteht (siehe Tab. 26).

Korreliert man im Kollektiv aller 11 Staubproben den Gehalt an Partikeln mit Si als Leitsignal mit der Zytotoxizität, so findet man zunächst keine signifikante Korrelation ($r = 0.33$). Bei Gruppeneildung nach Abbaugebieten (Ruhr- bzw. franz. Zechen) erhält man jedoch eine deutlich positive Korrelation für die Ruhrzechen ($r = 0.84$), wogegen die Parameter im Falle der franz. Abbaugebiete völlig unkorreliert sind ($r = 0.12$). Dies könnte auf eine primär stärkere Maskierung der freien Quarzoberfläche in den französischen Staubproben hindeuten.

Von deutlicher wird dieser Unterschied zwischen den Abbaugebieten beim

Vergleich der Korrelation zwischen der Histotoxizität (QTAPM) und der Häufigkeit freier Si - Partikel. Während im Falle der Ruhrstäube eine hochsignifikante ($p < 0.01$) Korrelation ($r = 0.98$) der Parameter besteht, ist im Falle der französischen Stäube mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = -0.25$ eine - falls überhaupt - schwach negative Korrelation vorhanden.

Es bestätigt sich also hier die schon von anderen geäußerte Erkenntnis, daß ein Zusammenhang zwischen Toxizität und Quarzgehalt gruppenechter Feinstäube bestenfalls in mineralogisch (und wahrscheinlich auch abbautechnisch) einheitlichen Abbaugebieten existiert.

Zu 2.:

Eine für alle 11 Proben gleichermaßen gültige nicht Si - gebundene Determinante für die Zytotoxizität wurde nicht gefunden. Bei Unterscheidungen der Abbaugebiete fanden sich dagegen wiederum erstaunlich deutliche Korrelationen zwischen einzelnen Staubmerkmalen und der Zytotoxizität. Die höchste positive Korrelation fand sich im Kollektiv der Ruhrzechen für die Häufigkeit des Mn - Nachweises ($r = 0.91$). Bei der Clusteranalyse zeigte sich eine besonders gute Korrelation zwischen der Nachweishäufigkeit des Cluster I + Ti, Fe und der Zytotoxizität.

Im Kollektiv der französischen Zechen fiel die mit der Zytotoxizität hoch korrelierte ($r = 0.98$) Häufigkeit des Rb - Nachweises auf, die sich im übrigen auch in der Clusteranalyse wiederfand (Korrelation zwischen der Nachweishäufigkeit von Partikeln des Typs Cluster I + Fe, Rb und der Zytotoxizität $r = 0.97$). Mn wurde in Spuren nur in drei der franz. Staubproben gefunden, so daß eine Korrelation hierfür nicht versucht wurde.

Eine nicht Si - gebundene positive Determinante für die Histotoxizität (QTAPM) konnte mit gleicher Deutlichkeit weder im Gesamtkollektiv noch in den nach Abbaugebieten getrennten Kollektiven gefunden werden. Lediglich die Häufigkeit des Ba - Nachweises im Falle der franz. Staubproben korrelierte ($r = 0.84$) bei einer Signifikanz von $p < 0.05$ mit der QTAPM. Auffällig waren jedoch im Falle der Ruhrstäube deutliche Korrelationen zwischen Histotoxizität und der Häufigkeit Si - haltiger Partikel des Cluster I - Typs ($r = 0.95 - r = 0.99$, siehe Tab. 68).

Diese Ergebnisse lassen sich nur so deuten, daß im nicht Si - haltigen Mineralanteil der untersuchten Feinstaubproben ausgesprochen wirksame, aber nach Abbaugebieten unterschiedliche Determinanten für die Zytotoxizität enthalten sind. Richtungsweisend für eine noch ausstehende mineralogische Identifizierung dieser Bestandteile sind die Elemente Mn (Ruhrstäube) bzw. Rb (franz. Abbaugebiete) auf der Basis eines Minerals, das die hier nachgewiesenen Elementionen des entsprechenden Cluster - Typs enthält. Auch

der Rolle des Ba sollte nachgespurt werden.

Zu 3.:

Als mögliche Faktoren für protektive Determinanten wurden solche Merkmale angesehen, die deutlich negativ mit der Zytotoxizität bzw. Histotoxizität korrelieren. Dies gilt in erster Linie für die Häufigkeit von Partikeln des Cluster II - Typs (Ca als Leitelement) vor allem in Verbindung mit Mg. Dieser Cluster - Typ ist jedoch nur für die französischen Abbaugebiete typisch (Korrelationskoeffizient $r = -0.85$ für die Zytotoxizität bzw. $r = -0.80$ für die QTAPM). Bei den Ruhrstäuben fand sich kein, mit vergleichbarer Deutlichkeit erkennbares protektives Merkmal. Auffällig war hier jedoch die generelle Tendenz zu negativen Korrelationskoeffizienten in Verbindung mit dem Nachweis von Li in Partikeln des Clustertyps I.

Die LAMMA - Analyse eröffnet jedoch noch einen weiteren interessanten Aspekt im Hinblick auf die mögliche Modulation der Quarztoxizität durch Begleitminerale. In der Literatur wird in diesem Zusammenhang auf den Verwachsungsgrad des Quarzes mit anderen mineralogischen Bestandteilen hingewiesen. Nun ist einerseits der globale Quarzgehalt der Proben aus den mineralogischen Analysen bekannt, andererseits gibt die bei der LAMMA - Analyse gefundene Häufigkeit von Partikeln mit solitärem oder überwiegendem Si - Signal einen Hinweis darauf, ob der Quarzgehalt der Probe vorwiegend in Form einer externen Mischung (kollektiv vorwiegend reiner Quarzpartikel im Mischstaub) oder als interne Mischung (vorwiegend heterogen aufgebaute Partikel mit Quarz als Begleitmineral im einzelnen Partikel) vorliegt. Beide Möglichkeiten kommen offenbar in den hier untersuchten Staubproben vor. So liegt etwa im Falle des Staubes U 120 (Quarzanteil 7.3 Gew.%, Anteil "reiner" Si - Partikel 8.8 %) der Quarzanteil nahezu ausschließlich in Form reiner Quarzpartikel vor. Umgekehrt findet sich im Staub GR 22 mit einem mineralogisch bestimmten Quarzanteil von 10 Gew.% nur bei 0.2 % der Partikel ein solitärer Si - Nachweis. Hier muß also der Quarzanteil in Form einer internen Mischung innerhalb einer Population heterogen aufgebaute Partikel verteilt sein. Interessanterweise besitzt nun der Staub U 120 mit seiner Population offenbar reiner Quarzpartikel die mit Abstand höchste Histotoxizität (QTAPM = 14.2), während der "bedeckt"-quarzhaltige Staub GR 22 (trotz absolut höherem Quarzgehalt) eine QTAPM von nur 4.2 aufweist. Noch auffälliger werden diese Zusammenhänge bei der Betrachtung des Staubes GR 66, der trotz eines röntgenologisch bestimmten Quarzanteils von 5 Gew.% die bei weitem niedrigste QTAPM (0.3) aufweist. Ein Blick auf die Clusteranalyse der LAMMA - Daten dieses Staubes macht den Grund hierfür deutlich. Nur ein geringer Teil von 1 % der Partikel sind reine Quarzpartikel. Der überwiegende Anteil des Quarzes vereinigt sich

dagegen in Partikeln des Typs Cluster II (wahrscheinlich Calcit) und bleibt toxikologisch unwirksam. Diese Ergebnisse unterstützen sehr deutlich die Vorstellung von der Bedeutung der Oberflächenmaskierung des Quarzes durch Begleitminerale.

Insgesamt läßt sich also feststellen, daß die Technik der Laser - Mikrosonden - Massenanalyse geeignet ist, wesentliche analytische Erkenntnisse zur Charakterisierung gemischter Feinstaubproben und deren toxikologischen Determinanten zu gewinnen. Die hier vorgelegten Ergebnisse an grubenechten Feinstäuben bestätigen einerseits die mit anderen Methoden gewonnenen Ergebnisse, liefern andererseits jedoch neue und möglicherweise für die Silikoseforschung relevante Erkenntnisse. Die Möglichkeiten des Verfahrens sind bislang bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Sie stellen bestenfalls einen tastenden Anfang dar. Die hier noch nicht genutzte Möglichkeit, die negativen Element- bzw. Moleküllionen zu registrieren, bietet noch ein weiteres Feld zur weitergehenden physikochemischen Charakterisierung der Einzelpartikel. Zum ersten Mal kann man auch an die Möglichkeit denken, Veränderungen im "chemischen Histogramm" von Partikelpopulationen nach längerem Aufenthalt im Gewebe oder biologischen Milieu zu untersuchen, wie dies z.B. für Asbestfasern schon geschehen (SPURNY, 1981). Dies gibt die Chance, den Wechselwirkungsprozeß zwischen biologischem Milieu und Feinstaubpartikeln besser zu verstehen und Fragen wie etwa nach der Stabilität oder Instabilität quarzmaskierender Schichten oder Begleitminerale zu untersuchen.

Literaturquellenverzeichnis

- Amourru, C.: "Les pneumoconioses du houilleur, donnees epidemiologiques" In: Ann. Min. France 184, S. 59-62, 1978
- Borze, E.: "Die Hemmung der zytotoxischen Wirkung von Grubenstäuben durch PVNO". Dissertation Universität Essen, 1983
- Breuer, H.: "Ergebnisse des betrieblichen Staubmeßverfahrens im Steinkohlenbergbau" In: Glückauf 92, S. 1009-1022, Verlag Glückauf, Essen, 1985
- Brockhaus, A.: "Die Auflösung von Lungengewebe in Ameisensäure" In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 7, S. 79, Verlag H. Bösmann, Detmold, 1969
- Bruch, J.; Hilscher, W.; Kramer, U.: "Pathogenicity to animals of fine dusts from Ruhr mines" In: Inhaled Particles IV, S. 373-378, Pergamon Press, Oxford, 1977
- Conzemius, R.; Capellen, J.: "A review of the applications to solids of the laser ion source mass spectrometry" In: Intern. J. Mass Spectr. Ion Physics 34, S. 197 ff, 1980
- Einbrodt, H.: "Quantitative und qualitative Untersuchungen über die Staubretention in der menschlichen Lunge" In: Beitr. Silikose - Forsch. 87, S. 1-103, 1963
- Fürstenau, N.: "Ion formation from organic solids" In: Springer series in chem. physics, Benninghoven, A., Ed., Springer, Heidelberg, 1981
- Fürstenau, N.: "Investigation of laser induced damage, evaporation and ionization with homogeneous inorganic target foils" In: Fresenius z. Anal. Chem. 308, S. 201 ff, 1981
- Gade, M.; Luft, K.: "Die ultrarotspektroskopische Quarzbestimmung insbesondere von Grubenstäuben" In: Staub - Reinhaltung der Luft 23, S. 353-357, 1963
- Gade, M.; Reisner, M.: "Infrared methods of dust compositional analysis" In: Pneumoconiosis Proceed. International Conference Johannesburg, S. 636-639, Oxford Univ. Press, London, 1969

Jennrey, L.; Collinge, P.; Davis, J.; Utterly, J.; "An investigation into the cytotoxicity of respirable quartz from British collieries." In: *Brit. J. Exp. Path.* 50, 3, 526-536, 1970

Reas, M.; Wieser, P.; Wurster, S.; "A quantitative interpretation of LAMMA spectra based on a local thermodynamic equilibrium (LTE) model." In: *Presentations of Anal. Chem.* 108, 3, 170, 1991

Herculesstone, A.; "Observations on the mechanisms of silicotic fibrogenesis" In: *Inhaled Particles III*, Bd.2, Old Woking: Unwin Brothers, 3, 357-369, 1971

Herculesstone, A.; "The biological response of silica" In: *Biology of Fibroblasts*, Academic Press, London, 3, 529-537, 1973

Herculesstone, A.; "Silicotic fibrogenesis: A concept of pulmonary fibrosis" In: *Ann. occup. Hyg.* 25, 3, 449-462, 1982

Hillenkamp, F.; Kaufmann, R.; "Laser microprobe mass analysis (LAMMA): A new approach in biomedical microanalysis and analytical mass spectrometry." In: *Laser applications in medicine and biology*, Wolbarsht, M.; Ed., vol. 4, Plenum Press, New York, 1982

Hilgner, W.; "Silikoseforschung heute und morgen." In: *Med. Instit. f. Lufthygiene und Silikoseforschung*, Düsseldorf, Jahresbericht 1978, Bd. 11, 3, 157-160, Verlag W. Giradet, Essen, 1979

Hurley, J.; Burns, J.; Copland, L.; Dodgson, J.; Jacobson, M.; "Coalworkers simple pneumoconiosis and exposure to dust at 10 British coalmines." In: *Brit. J. Industr. Med.* 39, 3, 120-127, 1982

Kaufmann, R.; Hillenkamp, F.; Wechsung, R.; "The laser microprobe mass analyzer (LAMMA): A new instrument for biomedical microprobe analysis." In: *Med. Progr. Technol.* 6, 3, 109 ff, 1979

Kaufmann, R.; Hillenkamp, F.; Mitsche, R.; Schürmann, M.; Wechsung, R.; "The laser microprobe mass analyzer (LAMMA): Biomedical applications." In: *Microscopica Acta*, 2, Suppl., 3, 297-306, 1978

Kaufmann, R.; Wiesen, P.; Wehrung, R.; Heinen, H.; Schürmann, R.; "Laser microprobe mass analysis: Achievements and aspects." In: SEM II, 3.173 ff., 1979

Kaufmann, R.; Heinen, H.; Schürmann, R.; Wehrung, R.; "Recent advances of laser microprobe mass analysis as applied to biological and technical specimens." In: Microbeam analysis, Newbury, D.; ed., 3.137 ff., San Francisco Press, 1979

Kaufmann, R.; Wiesen, P.; Wurster, R.; "Application of laser microprobe mass analyzer LAMMA in aerosol research." In: SEM II, 3.507 ff., 1980

Kaufmann, R.; Bruch, J.; Bartsch, B.; Schmitt, G.; "Untersuchungen zur toxikologischen und chemischen Charakterisierung von Kohlegrubenstäuben mittels LAMMA." LAMMA - Symposium, Düsseldorf, 8.-11. Oktober 1980

Kaufmann, R.; Bartsch, B.; Schmitt, G.; Sauer, S.; Bruch, J.; "LAMMA - studies in mineral fibres and coal mine dust particles." In: Proceedings of the 10th annual symposium on the analytical chemistry of pollutants, Amsterdam, 14.-15. April 1982

Kaufmann, R.; Wiesen, P.; "Laser microprobe mass analysis in particle analysis." In: Modern methods of fine particle characterisation, Vol. III, Biddow, I.; Vetter, A.; Eds., CRC Press, Boca Raton, 1982

MES - Forschungsvorhaben Nr. 7233-12/01/093, Abschlußbericht: "Untersuchungen der Beziehungen zwischen den epidemiologischen Ergebnissen und der Schädlichkeit der Feinstäube im Kohlenbergbau." 1. 1.1977 - 31.12.1981.

Klosterhöfer, W.; Robock, K.; "Zur Bestimmung der Dehydrogenase - Aktivität als Maß für die cytopathogene Wirkung von Stäuben." In: Bilikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 6, S. 51-54, Verlag Glückauf, Essen, 1967

Stolt, R.; "Laser ion source analysis of solids." In: Trace analysis by mass spectrometry, Mason, R.; Ed., Vol. 2, S. 61 ff., Academic Press, 1972

Kovalen, I.; Maksimov, S.; Sukkov, A.; Larin, V.; "Analytical capabilities of laser - probe mass spectrometry." In: Intern. J. Mass Spectrom. Ion Physics 27, S. 111, 1980

Kriegesheim, W.; Scherrmann, H.; Benafin, J.: "Brugedepositionen und vergleichende Infrarot- und ESCA - Untersuchungen zur Leistung der unterschiedlichen Schichtarbeit von SiO₂ - Stäuben." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 11, S. 149-167, Verlag Glückauf, Essen, 1973

Kriegesheim, W.; Scherrmann, H.; Joshi, A.: "Paster - Augen - Testuntersuchungen an Quarz- und Grubenstäuben." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 12, S. 182-183, Verlag Glückauf, Essen, 1973

Krohn, G.: "Generation of high - temperature vapors and plasmas by laser radiation." In: Laser handbook, Precchi, F. and Schulz - Du Bois, E., Eds., S. 1371 ff., North - Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972

Krug, F.: "Resonance induced and collective electronic perturbation at the surface." In: Surf. science 86, S. 246 ff., 1979

Laufmüller, G.; Robock, I.; Klosterkötter, W.: "Untersuchungen über die zytotoxische Wirkung von Grubenstäuben aus dem Saarkarbon." In: Silikoseberichte Nordrhein - Westfalen, Bd. 8, S. 131-138, Verlag Glückauf, Essen, 1971

Le Bouffant, L.; Daniel, H.; Martin, J.: "Die Rolle des Quarzes bei der Bildung pneumokoniotischer Läsionen beim Steinkohlen - Bergarbeiter." In: Schriftreihe Arbeitshygiene und Arbeitsmedizin Nr. 19 der EGKS, Katalog-Nr. CE-22-77-Alt-Ea-3, Luxemburg, 1977

Modolelli, M.; Munder, S.; Fischer, H.: "Langzeitmessung der Atmung von Makrophagenkulturen in Gegenwart silikogener Partikel und Schutzstoffe." In: Fortschr. Staublungenforsch., Bd. 2, S. 179-186, Niederrh. Druckerei, Dinslaken, 1967

Reedy, J.: "Effects of high - power laser radiation." Academic Press, New York, 1971

Reisner, I.: "Pneumokoniose und Staubeexposition - Epidemiologische Untersuchungen im Ruhrbergbau über einen Zeitraum von 14 Jahren." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 10, S. 102-131, Verlag Glückauf, Essen, 1973

Reisner, M.: "Messungen des Feinstaubes mit verschiedenen gravimetrischen Probennahegeräten im Steinkohlenbergbau." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 10, S. 89-100, Verlag Glückauf, Essen, 1975

Reisner, M.; Robock, K.: "Untersuchungen über die spezifische Schädlichkeit von Feinstäuben aus dem Aunbergbau." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 10, S. 143-154, Verlag Glückauf, Essen, 1975

Reisner, M.; Robock, K.: "Results of epidemiological, mineralogical and cytotoxicological studies of coal mine dusts." In: Inhaled Particles IV, Vol. 11, S. 703-710, Pergamon Press, Oxford, 1977

Reisner, M.: "Programm zur Untersuchung der spezifischen Schädlichkeit von Feinstäuben im Steinkohlenbergbau." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 12, S. 167-172, Verlag Glückauf, Essen, 1979

Reisner, M.; Frigge, J.; Gade, M.; Schliephake, R.; Wolff - Fischer, E.; "Untersuchungen zur spezifischen Schädlichkeit von Feinstäuben des Steinkohlenbergbaus: I. Analyse von Feinstäuben und Konzentrationen." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 13, S. 171-185, Verlag Glückauf, 1981

Robock, K.: "Die Wirkung mechanischer, thermischer und chemischer Behandlung von Siliciumdioxid- und Asbest - Stäuben auf Zytotoxizität und Elektronenstruktur." In: Beitr. Silikose - Forschung 26, H. 3, S. 211-262, 1974

Robock, K.; Reisner, M.: "Specific harmfulness of respirable dusts from West German coal mines: I. Results of cell tests." In: Inhaled Particles v. Proc. Internat. Sympos., Cardiff, 1980

Robock, K.; Bruch, J.; Reisner, M.: "Untersuchungen zur spezifischen Schädlichkeit von Feinstäuben des Steinkohlenbergbaus: 7. Ergebnisse von Zellversuchen nach der TTC- und pO₂ - Methode." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 13, S. 217-227, Verlag Glückauf, Essen, 1981

Schewski, H.; Grader, J.; Fischer, W.; Schliephake, R.: "Quantitative Bestimmung der Ausdehnung sogenannter quantitativer Gewebsreaktion in ausgewählten Lymphknoten der Ratte nach intraperitonealer Injektion verschiedener Grubenstaube." In: Silikosebericht Nordrhein - Westfalen, Bd. 14, S. 177-182, Verlag Glückauf, Essen, 1975

Spurny, K.; Schorrmann, J.; Kautmann, R.: "Identification and microanalysis of mineral fibers by LAMMA" In: Fresenius Z. Anal. Chem. 308, S. 274-279, 1981.

Stahlhofen, W.; Gebhardt, J.; Heyder, J.: "Experimental determination of the regional deposition of aerosol particles in the human respiratory tract." In: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 41, S. 385-389, 1980.

Stegmann, H.: "Mikrobestimmung von Hydroxyprolin mit Chloramin T und o-Dimethylaminobenzaldehyd." In: Hoppe Seylers Z. Physiol. Chem. 312, S. 41-45, 1958.

Spurny, K.; Adams, F.: "Laser microprobe mass analyses of glass microparticles." In: Journal of trace and microprobe techniques, Vol. 1, 1981.

Titan, M.; Toth, P.; Szardany, S.; Ujhelyi, A.: "Experimentelle und klinische Untersuchungen über die Wirkung von Kohlestäuben mit verschiedenem Quarzgehalt auf den Organismus." In: Beitr. z. Silikoseforschung, Heft 76, S. 1-22, 1962.

Titan, M.; Kendrey, G.; Junesz, I.: "Experimental observations concerning the effects of mineral dust to pulmonary tissue." In: Med. Lavoro 57, S. 1-9, 1966.

Wechsung, R.; Hillenkamp, F.; Kaufmann, R.; Nitsche, R.; Vogt, H.: "LAMMA - a new laser microprobe mass analyzer." In: SEM I, S. 611-a20, 1978.

Wohlberedt, F.: "Beobachtungen über die unterschiedliche Silikosehäufigkeit bei Steinkohlezechen im Ruhrgebiet." (unveröffentlicht), Bochum, 1959.

Günther Barths

6. 9.1952 geboren als drittes Kind der Eheleute Dr. med. Heinz Barths und Vera Barths, geb. Bonu in Mönchengladbach.
- 1959-1962 kath. Volksschule am Baumchesweg in Rhevdt.
- 1962-1971 städt. Gymnasium Rhevdt-Odenkirchen, Neusprachlich mit alt-sprachlichem Zweig.
18. 5.1971 Abitur daselbst.
- 6.71-11.72 zweimonatiges Krankenpflegepraktikum im Elisabeth - Krankenhaus Rhevdt und sodann Anstellung als OP - Pfleger in Chirurgie und Urologie.
2. 2.1972 Eintritt in den Zivilschutz des Deutschen Roten Kreuzes und später Übernahme der Arztgruppe des Verbandplatzzuges der Stadt Mönchengladbach.
- 10.11.1972 Aufnahme des Chemiestudiums an der RWTH - Aachen.
- 15.11.1974 Heirat mit Martha Anna Gernards.
31. 3.1976 Exmatrikulation an der RWTH - Aachen und nachfolgend Tätigkeit als Nachtwache auf der urologischen Station des Elisabeth - Krankenhauses in Rhevdt. Diese Tätigkeit wurde auch während des Medizinstudiums bis 1983 fortgesetzt.
- 1.10.1977 Beginn des Studiums der Humanmedizin an der Universität Düsseldorf.
23. 8.1979 Ärztliche Vorprüfung (Physikum).
25. 8.1980 1. Abschnitt der ärztlichen Prüfung.
28. 8.1980 2. Abschnitt der ärztlichen Prüfung und anschließend Praktisches Jahr im Lukas - Krankenhaus in Neuss.
- 4.11.1983 3. Abschnitt der ärztlichen Prüfung.
- 1.12.1983 Approbation als Arzt. Seit Mai 1984 als praktischer Arzt in Gemeinschaftspraxis mit dem Vater in Mönchengladbach tätig.

Mönchengladbach, den 8. Sept. 1986

Gregor Schmitz

- 1938 Am 16. Jan. wurde ich als erstes von zwei Kindern des Rechtspflegers Franz Schmitz und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Frentzen in Mönchengladbach - Rheindahlen geboren.
- 1945 Einschulung in die kath. Volksschule Rheindahlen, von wo ich
- 1948 zum Stift. Humanistischen Gymnasium in Mönchengladbach wechselte. Hier legte ich
- 1977 die Abiturprüfung ab.
Im gleichen Jahr begann ich das Studium der Medizin an der Universität Düsseldorf.
- 1978 Ärztliche Vorprüfung.
- 1980 1. Staatsexamen
- 1982 2. Staatsexamen
- 1983 3. Staatsexamen.
In diesem Jahr heiratete ich Frl. cand. med. Irene Wimmer.
Seit dieser Zeit arbeite ich als Assistenzarzt am Elisabeth - Krankenhaus in Mönchengladbach - Rheydt.
- 1984 Geburt unserer Tochter Judith.
- 1986 Geburt unserer Söhne Lucas und David.

Mönchengladbach, den 9. Sept. 1986

